

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/48366
A01N 37/50, 37/36 // (A01N 37/50, 51:00, 47:42, 47:24, 47:22, 47:02, 43:40) (A01N 37/36, 51:00, 47:42, 47:24, 47:22, 47:02, 43:40)			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. September 1999 (30.09.99)
(21) Internationales Aktenzeichen:	PCT/EP99/01908	(74) Gemeinsamer Vertreter:	BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).
(22) Internationales Anmeldedatum:	22. März 1999 (22.03.99)	(81) Bestimmungsstaaten:	AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, ZA, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(30) Prioritätsdaten:	198 12 762.6 24. März 1998 (24.03.98) DE 198 55 331.5 1. Dezember 1998 (01.12.98) DE	(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):	BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).
(72) Erfinder; und		(72) Erfinder; und	SCHELBERGER, Klaus [AT/DE]; Traminerweg 2, D-67161 Gönheim (DE). GROTE, Thomas [DE/DE]; Breslauer Strasse 6, D-67105 Schifferstadt (DE). SAUTER, Hubert [DE/DE]; Neckarpromenade 20, D-68167 Mannheim (DE). AMMERMANN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Strasse 2, D-64646 Heppenheim (DE). LORENZ, Gisela [DE/DE]; Erlenweg 13, D-67434 Neustadt (DE). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstrasse 9, D-67117 Limburgerhof (DE).
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):		(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):	SCHELBERGER, Klaus [AT/DE]; Traminerweg 2, D-67161 Gönheim (DE). GROTE, Thomas [DE/DE]; Breslauer Strasse 6, D-67105 Schifferstadt (DE). SAUTER, Hubert [DE/DE]; Neckarpromenade 20, D-68167 Mannheim (DE). AMMERMANN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Strasse 2, D-64646 Heppenheim (DE). LORENZ, Gisela [DE/DE]; Erlenweg 13, D-67434 Neustadt (DE). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstrasse 9, D-67117 Limburgerhof (DE).
(54) Title:	FUNGICIDE MIXTURES BASED ON TRIPLE OXIME ETHER DERIVATIVES AND INSECTICIDES		
(54) Bezeichnung:	FUNGIZIDE MISCHUNGEN AUF DER BASIS VON TRIEPOXIMETHERDERIVATEN UND INSEKTIZIDEN		
<p>Chemical structures (I) through (XI) are shown. Structure (I) is a complex heterocyclic compound with multiple nitrogen atoms and substituents. Structure (II) is a phenylacetic acid derivative with a nitro group. Structure (III) is a phenylacetic acid derivative with a cyano group. Structure (IV) is a phenylacetic acid derivative with a methyl group. Structure (V) is a 1,3-dihydro-2H-1,2,4,5-tetrazine derivative. Structure (VI) is a 1,3-dihydro-2H-1,2,4,5-tetrazine derivative. Structure (VII) is a 1,3-dihydro-2H-1,2,4,5-tetrazine derivative. Structure (VIII) is a 1,3-dihydro-2H-1,2,4,5-tetrazine derivative. Structure (IX) is a 1,3-dihydro-2H-1,2,4,5-tetrazine derivative. Structure (X) is a 1,3-dihydro-2H-1,2,4,5-tetrazine derivative. Structure (XI) is a 1,3-dihydro-2H-1,2,4,5-tetrazine derivative.</p>			
(57) Abstract	<p>The invention relates to a) phenylacetic acid derivatives of formula (I) in which the substituents and the index have the meanings cited in the description, and to the salts thereof, and to b) at least one compound of formulas (II) to (XI) in a synergistically effective quantity.</p>		
(57) Zusammenfassung	<p>a) Phenylacetic acid derivatives of formula (I), in which the substituents and the index have the meanings cited in the description, and to the salts thereof, and b) at least one compound of formulas (II) to (XI) in a synergistically effective quantity.</p>		
<p>a) Phenylacetic acid derivatives of formula (I), in which the substituents and the index have the meanings cited in the description, and to the salts thereof, and b) at least one compound of formulas (II) to (XI) in a synergistically effective quantity.</p>			

#### **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

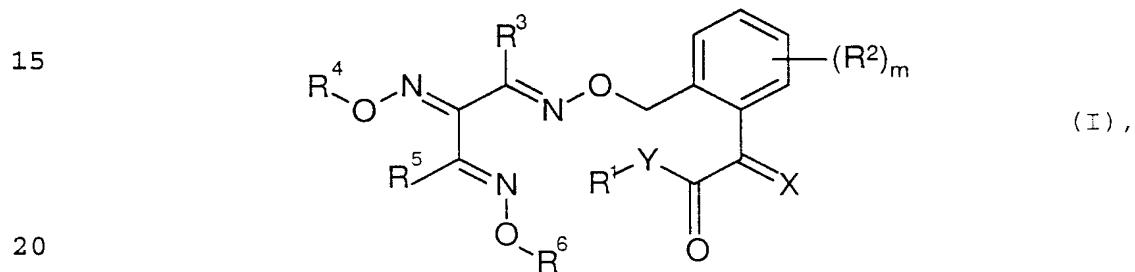
AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Fungizide Mischungen auf der Basis von Tripeloximetherderivaten und Insektiziden

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Mischungen zur Bekämpfung von Schadpilzen und Insekten, die

10 a) Phenylessigsäurederivate der Formel I



in der die Substituenten und der Index die folgende Bedeutung haben:

25

X NOCH<sub>3</sub>, CHOCH<sub>3</sub> oder CHCH<sub>3</sub>;

Y Sauerstoff oder NR;

30

R<sup>1</sup>, R unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

R<sup>2</sup> Cyano, Nitro, Trifluormethyl, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy;

35

m 0, 1 oder 2, wobei die Reste R<sup>2</sup> verschieden sein können, wenn m für 2 steht;

R<sup>3</sup> Wasserstoff, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl;

40

R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff,

C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl-

45

carbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Alkinylcarbonyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylsulfonyl, wobei diese Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können oder einen bis drei der folgen-

## 2

den Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminocarbonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminothiocarbonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylaminothiocarbonyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyloxy, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Hetaryl, Hetaryloxy und Hetarylthio, wobei die cyclischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein können oder einen bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-oxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminocarbonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminothiocarbonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminothiocarbonyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetarylthio oder C(=NOR<sup>7</sup>)-A<sub>n</sub>-R<sup>8</sup>;

Aryl, Arylcarbonyl, Arylsulfonyl, Hetaryl, Hetarylcarbonyl oder Hetarylsulfonyl, wobei diese Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können oder einen bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyloxy-carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminocarbonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminothiocarbonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminothiocarbonyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl, Hetaryloxy oder C(=NOR<sup>7</sup>)-A<sub>n</sub>-R<sup>8</sup>;

R<sup>5</sup> Wasserstoff,

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl, wobei die Kohlenwasserstoffreste dieser Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können oder einen bis drei der folgenden Reste tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminocarbonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminothiocarbonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylaminothiocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfoxyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylamino, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyloxy, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, Aryl, Aryloxy, Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy, Arylthio, Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylthio, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetaryl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylthio, wobei die cyclischen Reste ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein können und/oder ein bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfoxyl, C<sub>3</sub>C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminocarbonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminothiocarbonyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetarylthio und C(=NOR<sup>7</sup>)-A<sub>n</sub>-R<sup>8</sup>;

C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkenyl, Heterocyclyl, Aryl, Hetaryl, wobei die cyclischen Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können oder einen bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfoxyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminocarbonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminothiocarbonyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetarylthio und C(=NOR<sup>7</sup>)-A<sub>n</sub>-R<sup>8</sup>;

wobei

4

A für Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff steht und wobei der Stickstoff Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl trägt;

5 n 0 oder 1 bedeutet;

R<sup>7</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl bedeutet und

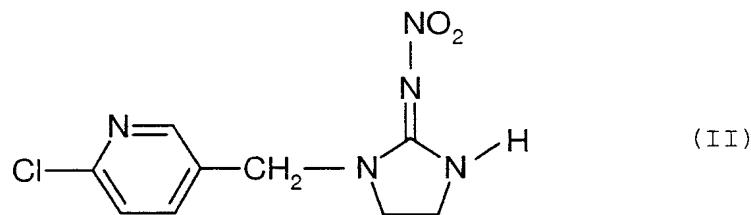
R<sup>8</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl bedeutet,

10 sowie deren Salze,

und

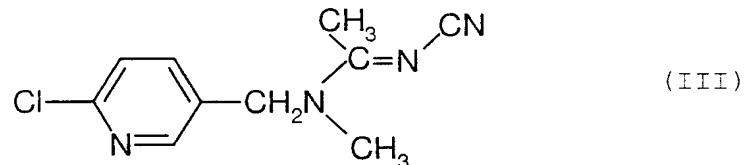
15 b) mindestens einem Insektizid ausgewählt aus Insektiziden der Formeln II bis XI

20

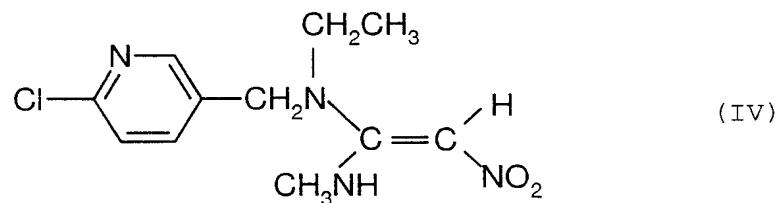


25

30



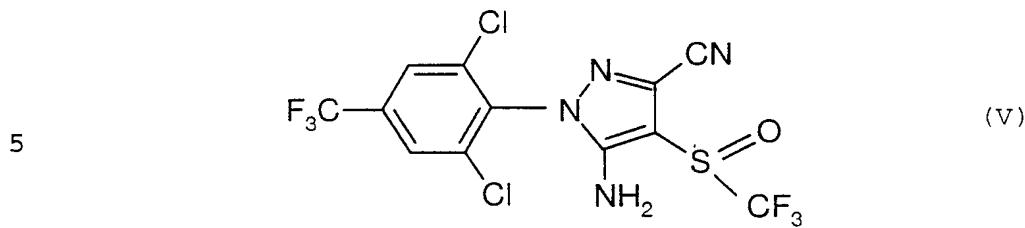
35



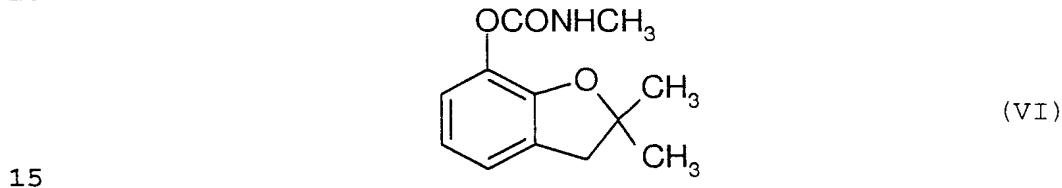
40

45

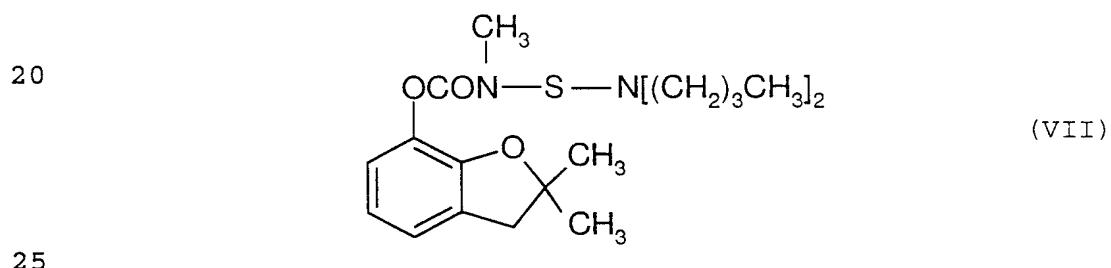
5



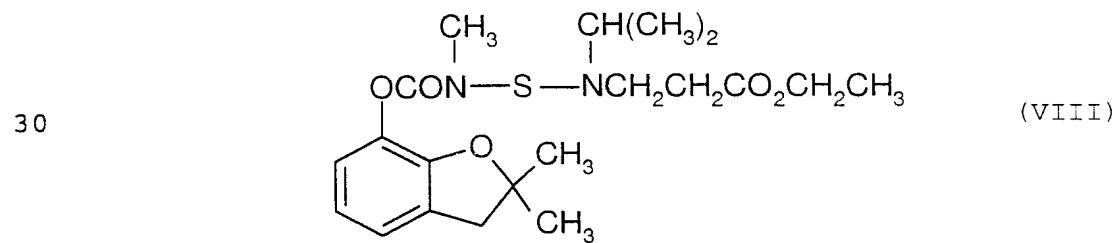
10



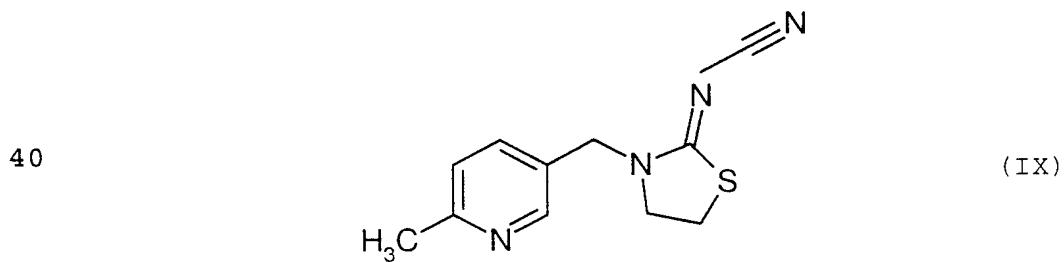
20

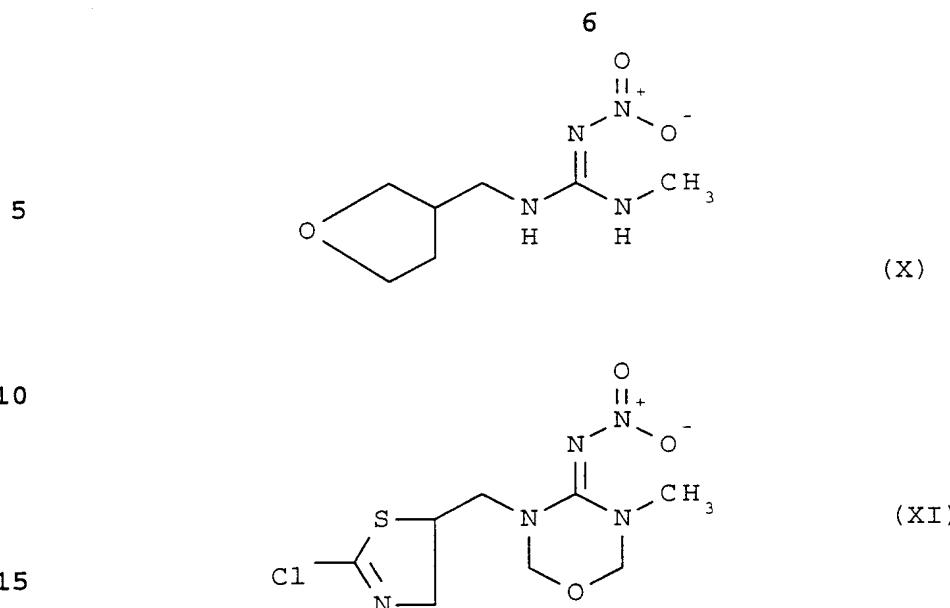


30



40





Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Mischungen zur Verfügung zu stellen, die einerseits eine gute fungizide Wirkung, insbesondere gegen Pilzerkrankungen in Reis und gleichzeitig eine gute insektizide Wirkung zeigen. Da in den klimatischen Regionen in denen Reis angebaut wird, auch Schadinsekten in der Regel in großer Zahl vorkommen, ist eine Kombination von fungizider und insektizider Wirkung wünschenswert.

25 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Mischungen gemäß Anspruch 1 gelöst.

Die Verbindungen der Formel I sowie deren Herstellung sind an 30 sich bekannt und in der Literatur beschrieben (WO 97/15,552).

Die Insektizide der Formeln II bis IX sind ebenfalls bekannt und in der Literatur beschrieben. Darüber hinaus sind sie unter den nachfolgend in Klammern genannten Handelsnamen kommerziell 35 erhältlich:

II: EP-A 192,060, Common name: Imidacloprid (Handelsname: Admire®, Gaucho®, Fa. Bayer);

40 III: Common name: Acetamiprid (Handelsname: Mospilan®, Fa. Nippon Soda)

IV: CAS RN 120738-89-8, Common name: Nitenpyram (Handelsname: Bestgard®, Fa. Takeda Chemicals);

V: Colliot et al., Proc. Br. Conf. Dis. 1992, 1, 29, Common name: Fipronil (Handelsname: Regent®, Fa. Rhone-Poulenc);

VI: US 3,474,170; US 3,474,171 und DE-C 1,493,646; Common name: 5 Carbofuran (Handelsname Curaterr®, Fa. Bayer; Furadan®, Fa. FMC);

VII: Proc. Br. Crop Prot. Conf., 1979, Vol. 2, 557, Common name: Carbosulfan (Handelsname: Marshall®, Fa. FMC);

VIII: FR-A 2,489,329; Proc. Int. Congr. Plant Prot. 10th, 1983, 10 2, 360, Common name: Benfuracarb (Handelsname: Oncol®, Fa. Otsuka; Furacon®, Fa. Siapa Chem.);

IX: CAS RN 111 988-49-9, Common name: Thiacloprid (Entwicklungsprodukt der Fa. Bayer);

X: Proc. of the 1998 Brighton Conference "Pests and Diseases", 15 Vol. 1, S. 21-26 (MTI 446, Fa. Mitsui);

XI: Proc. of the Brighton Conference on Pests and Diseases, 20 Vol. 1, S. 27-36 (CGA 293 343, Fa. Novartis).

Die Verbindungen I können bei der Herstellung aufgrund ihrer C=C 25 und C=N Doppelbindungen als E/Z-Isomerengemische anfallen, die z.B. durch Kristallisation oder Chromatographie in üblicher Weise in die Einzelverbindungen getrennt werden können.

Sofern bei der Synthese Isomerengemische anfallen, ist im all- 30 gemeinen jedoch eine Trennung nicht unbedingt erforderlich, da sich die einzelnen Isomere teilweise während der Aufbereitung für die Anwendung oder bei der Anwendung (z.B. unter Licht-, Säure- oder Baseneinwirkung) ineinander umwandeln können. Entsprechende Umwandlungen können auch nach der Anwendung, beispielsweise bei 35 der Behandlung von Pflanzen in der behandelten Pflanze oder im zu bekämpfenden Schadpilz oder tierischen Schädling erfolgen.

In Bezug auf die C=X Doppelbindung werden hinsichtlich ihrer 40 Wirksamkeit die E-Isomere der Verbindungen I bevorzugt (Konfiguration bezogen auf die  $-\text{OCH}_3$  bzw. die  $-\text{CH}_3$ -Gruppe im Verhältnis zur  $-\text{CO}_2\text{R}^1$  Gruppe).

In Bezug auf die  $-\text{C}(\text{R}^3)=\text{NOCH}_2-$  Doppelbindung werden hinsichtlich 45 ihrer Wirksamkeit die cis-Isomere der Verbindungen I bevorzugt (Konfiguration bezogen auf den Rest  $\text{R}^3$  im Verhältnis zur  $-\text{OCH}_2$ -Gruppe).

Bei der eingangs angegebenen Definitionen der Verbindungen I wurden Sammelbegriffe verwendet, die allgemein repräsentativ für die folgenden Gruppen stehen:

5 Halogen: Fluor, Chlor, Brom und Jod;

Alkyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 4, 6 oder 10 Kohlenstoffatomen, z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methyl-propyl, 2-Methylpropyl,

10 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Di-methylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl,

15 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1- Ethyl-2-methylpropyl;

Halogenalkyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 20 6 Kohlenstoffatomen, wobei in diesen Gruppen teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können, z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl wie Chlor-methyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluor-methyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl,

25 Chlordifluormethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl und Penta-fluorethyl;

30 Cycloalkyl: monocyclische Alkylgruppen mit 3 bis 6 Kohlenstoff-ringgliedern, z.B. Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl;

Alkenyl: geradkettige oder verzweigte Alkenylgruppen mit 2 bis 35 6 oder 10 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position, z.B. C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl,

40 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl,

45 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl,

3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl,  
 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl,  
 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl,  
 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Di-methyl-3-  
 5 butenyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl,  
 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-  
 butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl,  
 2,3-Dimethyl-1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-  
 butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl,  
 10 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl,  
 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl,  
 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl,  
 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;

15 Alkinyl: geradkettige oder verzweigte Alkinylgruppen mit 2 bis  
 10 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer be-  
 liebigen Position, z.B. C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl wie Ethinyl, 2-Propinyl,  
 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 2-Pentinyl,  
 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl,  
 20 2-Methyl-3-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl,  
 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl,  
 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl,  
 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl,  
 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-  
 25 3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-  
 3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl;

Heterocyclyl bzw. Heterocyclxy, Heterocyclylthio und Hetero-  
 cyclylamino: drei- bis sechsgliedrige, gesättigte oder partiell  
 30 ungesättigte mono- oder polycyclische Heterocyclen, die ein bis  
 drei Hereroatome ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Sauer-  
 stoff, Stickstoff und Schwefel enthalten, und welche direkt bzw.  
 (Heterocyclxy) über ein Sauerstoffatom oder (Heterocyclylthio)  
 über ein Schwefelatom oder (Heterocyclamino) über ein Stick-  
 35 stoffatom an das Gerüst gebunden sind, wie z.B. 2-Tetrahydro-  
 furanyl, Oxiranyl, 3-Tetrahydrofuranyl, 2-Tetrahydrothienyl,  
 3-Tetrahydrothienyl, 2-Pyrrolidinyl, 3-Pyrrolidinyl, 3-Isoxazol-  
 dinyl, 4-Isoxazolidinyl, 5-Isoxazolidinyl, 3-Isothiazolidinyl,  
 4-Isothiazolidinyl, 5-Isothiazolidinyl, 3-Pyrazolidinyl,  
 40 4-Pyrazolidinyl, 5-Pyrazolidinyl, 2-Oxazolidinyl, 4-Oxazolidinyl,  
 5-Oxazolidinyl, 2-Thiazolidinyl, 4-Thiazolidinyl, 5-Thia-  
 zolidinyl, 2-Imidazolidinyl, 4-Imidazolidinyl, 1,2,4-Oxa-  
 diazolidin-3-yl, 1,2,4-Oxadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-  
 3-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Triazolidin-3-yl,  
 45 1,3,4-Oxadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Thiadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Tri-  
 azolidin-2-yl, 2,3-Dihydrofuran-2-yl, 2,3-Dihydrofuran-3-yl,  
 2,3-Dihydro-furan-4-yl, 2,3-Dihydro-furan-5-yl, 2,5-Dihydro-furan-2-yl,

## 10

2,5-Dihydro-fur-3-yl, 2,3-Dihydrothien-2-yl, 2,3-Dihydro-thien-3-yl, 2,3-Dihydrothien-4-yl, 2,3-Dihydrothien-5-yl,  
 2,5-Dihydrothien-2-yl, 2,5-Dihydrothien-3-yl, 2,3-Dihydro-pyrrol-2-yl, 2,3-Dihydropyrrol-3-yl, 2,3-Dihydropyrrol-4-yl,  
 5 2,3-Dihydropyrrol-5-yl, 2,5-Dihydropyrrol-2-yl, 2,5-Dihydro-pyrrol-3-yl, 2,3-Dihydroisoxazol-3-yl, 2,3-Dihydroisoxazol-4-yl,  
 2,3-Dihydroisoxazol-5-yl, 4,5-Dihydroisoxazol-3-yl, 4,5-Dihydroisoxazol-4-yl, 4,5-Dihydroisoxazol-5-yl, 2,5-Dihydroisothia-zol-3-yl, 2,5-Dihydroisothiazol-4-yl, 2,5-Dihydroisothiazol-5-yl,  
 10 2,3-Dihydroisopyrazol-3-yl, 2,3-Dihydroisopyrazol-4-yl, 2,3-Dihydroisopyrazol-5-yl, 4,5-Dihydroisopyrazol-3-yl, 4,5-Dihydroiso-pyrazol-4-yl, 4,5-Dihydroisopyrazol-5-yl, 2,5-Dihydroisopyra-zol-3-yl, 2,5-Dihydroisopyrazol-4-yl, 2,5-Dihydroisopyrazol-5-yl,  
 2,3-Dihydrooxazol-3-yl, 2,3-Dihydrooxazol-4-yl, 2,3-Dihydro-  
 15 oxazol-5-yl, 4,5-Dihydrooxazol-3-yl, 4,5-Dihydrooxazol-4-yl, 4,5-Dihydrooxazol-5-yl, 2,5-Dihydrooxazol-3-yl, 2,5-Dihydrooxazol-4-yl, 2,5-Dihydrooxazol-5-yl, 2,3-Dihydrothiazol-2-yl,  
 2,3-Dihydrothiazol-4-yl, 2,3-Dihydrothiazol-5-yl, 4,5-Dihydro-thiazol-2-yl, 4,5-Dihydrothiazol-4-yl, 4,5-Dihydrothiazol-5-yl,  
 20 2,5-Dihydrothiazol-2-yl, 2,5-Dihydrothiazol-4-yl, 2,5-Dihydro-thiazol-5-yl, 2,3-Dihydroimidazol-2-yl, 2,3-Dihydroimidazol-4-yl,  
 2,3-Dihydroimidazol-5-yl, 4,5-Dihydroimidazol-2-yl, 4,5-Dihydro-imidazol-4-yl, 4,5-Dihydroimidazol-5-yl, 2,5-Dihydroimidazol-2-yl,  
 2,5-Dihydroimidazol-4-yl, 2,5-Dihydroimidazol-5-yl,  
 25 2-Morpholinyl, 3-Morpholinyl, 2-Piperidinyl, 3-Piperidinyl,  
 4-Piperidinyl, 3-Tetrahydropyridazinyl, 4-Tetrahydropyridazinyl,  
 2-Tetrahydropyrimidinyl, 4-Tetrahydropyrimidinyl, 5-Tetrahydro-pyrimidinyl, 2-Tetrahydropyrazinyl, 1,3,5-Tetrahydrotriazin-2-yl,  
 1,2,4-Tetrahydrotriazin-3-yl, 1,3-Dihydrooxazin-2-yl,  
 30 1,3-Dithian-2-yl, 2-Tetrahydropyranyl, 1,3-Dioxolan-2-yl,  
 3,4,5,6-Tetrahydropyridin-2-yl, 4H-1,3-Thiazin-2-yl,  
 4H-3,1-Benzothiazin-2-yl, 1,1-Dioxo-2,3,4,5-tetrahydrothien-2-yl,  
 2H-1,4-Benzothiazin-3-yl, 2H-1,4-Benzoxazin-3-yl, 1,3-Dihydro-oxazin-2-yl, 1,3-Dithian-2-yl;  
 35  
 Aryl bzw. Aryloxy, Arylthio, Arylcarbonyl und Arylsulfonyl:  
 aromatische mono- oder polycyclische Kohlenwasserstoffreste  
 welche direkt bzw. (Aryloxy) über ein Sauerstoffatom (-O-) oder  
 (Arylthio) ein Schwefelatom (-S-), (Arylcarbonyl) über eine  
 40 Carbonylgruppe (-CO-) oder (Arylsulfonyl) über eine Sulfonyl-  
 gruppe (-SO<sub>2</sub>-) an das Gerüst gebunden sind, z.B. Phenyl, Naphthyl  
 und Phenanthrenyl bzw. Phenoxy, Naphthoxy und Phenanthrenyl-  
 oxy und die entsprechenden Carbonyl- und Sulfonylreste;  
 45 Hetaryl bzw. Hetarylloxy, Hetarylthio, Hetarylcarbonyl und  
 Hetaryl sulfonyl: aromatische mono- oder polycyclische Reste  
 welche neben Kohlenstoffringgliedern zusätzlich ein bis vier

Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Sauerstoff- oder ein Schwefelatom oder ein Sauerstoff- oder ein Schwefelatom enthalten können und welche direkt bzw. (Hetaryloxy) über ein Sauerstoffatom (-O-) oder (Hetarylthio) ein Schwefelatom 5 (-S-), (Hetarylcarbonyl) über eine Carbonylgruppe (-CO-) oder (Hetarylsulfonyl) über eine Sulfonylgruppe (-SO<sub>2</sub>-) an das Gerüst gebunden sind, z.B.

- 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome: 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis drei Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Triazol-3-yl und 1,3,4-Triazol-2-yl;
- 15 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom oder ein Sauerstoff oder ein Schwefelatom: 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 25 5-Isoxazolyl, 3-Iothiazolyl, 4-Iothiazolyl, 5-Iothiazolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3-yl, 30 1,2,4-Thiadiazol-5-yl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2-yl, 1,3,4-Triazol-2-yl;
- 35 benzokondensiertes 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome oder ein Stickstoffatom und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom: 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom oder ein Sauerstoff- oder ein Schwefelatom als 40 Ringglieder enthalten können, und in welchen zwei benachbarte Kohlenstoffringglieder oder ein Stickstoff- und ein benachbartes Kohlenstoffringglied durch eine Buta-1,3-dien-1,4-diylgruppe verbrückt sein können;
- 45 über Stickstoff gebundenes 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome, oder über Stickstoff gebundenes benzokondensiertes 5-gliedriges Heteroaryl, ent-

## 12

haltend ein bis drei Stickstoffatome: 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome bzw. ein bis drei Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, und in welchen zwei benachbarte Kohlenstoffringglieder oder ein Stickstoff- und ein benachbartes Kohlenstoffringglied durch eine Buta-1,3-dien-1,4-diylgruppe verbrückt sein können, wobei diese Ringe über eines der Stickstoffringglieder an das Gerüst gebunden sind;

10 - 6-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome: 6-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 15 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl, 1,2,4-Triazin-3-yl und 1,2,4,5-Tetrazin-3-yl;

20 - benzokondensiertes 6-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome: 6-Ring Heteroarylgruppen in welchen zwei benachbarte Kohlenstoffringglieder durch eine Buta-1,3-dien-1,4-diylgruppe verbrückt sein können, z.B. Chinolin, Isochinolin, Chinazolin und Chinoxalin,

25 bzw. die entsprechenden Oxy-, Thio-, Carbonyl- oder Sulfonylgruppen.

Hetarylamino: aromatische mono- oder polycyclische Reste, welche neben Kohlenstoffringgliedern zusätzlich ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Sauerstoff- oder ein Schwefelatom enthalten können und welche über ein Stickstoffatom an das Gerüst gebunden sind.

35 Die Angabe "partiell oder vollständig halogeniert" soll zum Ausdruck bringen, daß in den derart charakterisierten Gruppen die Wasserstoffatome zum Teil oder vollständig durch gleiche oder verschiedene Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können.

40 Im Hinblick auf ihre biologische Wirkung sind Verbindungen der Formel I bevorzugt, in denen m für 0 steht.

Gleichermaßen bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in denen R<sup>1</sup> für Methyl steht.

## 13

Daneben werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R<sup>3</sup> für Wasserstoff, Cyano, Cyclopropyl, Methyl, Ethyl, 1-Methylethyl oder CF<sub>3</sub> steht.

5 Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R<sup>3</sup> für Methyl steht.

Daneben werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R<sup>3</sup> für Cyano steht.

10

Weiterhin werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R<sup>3</sup> für Cyclopropyl steht.

Des weiteren werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R<sup>3</sup> für CF<sub>3</sub> 15 steht.

Des weiteren werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R<sup>5</sup> für Wasserstoff, Cyclopropyl, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, ggf. subst. Aryl oder Hetaryl steht.

20

Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R<sup>5</sup> für Methyl steht.

Des weiteren werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R<sup>5</sup> für 25 Ethyl steht.

Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R<sup>5</sup> für Iso-Propyl steht.

30 Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R<sup>5</sup> für Cyclopropyl steht.

Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R<sup>5</sup> für CF<sub>3</sub> steht.

35

Des weiteren werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R<sup>5</sup> für ggf. subst. Aryl oder Hetaryl steht.

Des weiteren werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R<sup>5</sup> für 40 ggf. subst. Pyridyl, Pyrimidyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl oder Triazinyl steht.

Des weiteren werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R<sup>5</sup> für ggf. subst. Furyl, Thienyl oder Pyrrolyl steht.

45

## 14

Des weiteren werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R<sup>5</sup> für ggf. subst. Oxazolyl, Thiazolyl, Isoxazolyl, Isothiazolyl, Pyrazolyl oder Imidazolyl steht.

5 Des weiteren werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R<sup>5</sup> für ggf. subst. Oxdiazolyl, Thiadiazolyl oder Triazolyl steht.

Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R<sup>5</sup> für Phenyl steht, welches unsubstituiert ist oder ein oder zwei der folgenden Gruppen trägt: Nitro, Cyano, Hydroxy, Amino, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylaminocarbonyl oder Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylaminocarbonyl.

15 Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R<sup>4</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl, Allyl, Arylalkyl, Hetarylalkyl, Aryloxyalkyl, Hetaryloxyalkyl, Aryl oder Hetaryl steht.

20 Des weiteren werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R<sup>4</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl steht.

Weitere bevorzugte Verbindungen I sind der WO 97/15,552 zu entnehmen.

Die in den erfindungsgemäßen Mischungen enthaltenen Verbindungen I zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere gegen 30 Pilze aus den Klassen der Ascomyceten, Deuteromyceten, Phycomyceten und Basidiomyceten.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Bananen, Kaffee, Mais, Obstpflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr sowie an einer Vielzahl von Samen.

40 Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: Erysiphe graminis (echter Mehltau) an Getreide, Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Äpfeln, Uncinula necator an Reben, Puccinia-Arten an Getreide, Rhizoctonia-Arten 45 an Baumwolle, Reis und Rasen, Ustilago-Arten an Getreide und Zuckerrohr, Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln, Helmintosporium-Arten an Getreide und Reis, Septoria nodorum an Weizen,

Botrytis cinera (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, Cercospora arachidicola an Erdnüssen, Pseudocercospora herpotrichoides an Weizen und Gerste, Pyricularia oryzae an Reis und Rasen, Phytophthora infestans an Kartoffeln 5 und Tomaten, Plasmopara viticola an Reben, Pseudoperonospora-Arten in Hopfen und Gurken, Alternaria-Arten an Gemüse und Obst, Mycosphaerella-Arten in Bananen sowie Fusarium- und Verticillium-Arten.

10 Die Verbindungen der Formeln II bis IX werden zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen aus der Klasse der Insekten, Spinnentiere und Nematoden eingesetzt. Sie können im Pflanzenschutz sowie auf dem Hygiene-, Vorratsschutz- und Veterinärsektor zur Bekämpfung tierischer Schädlinge eingesetzt werden. Insbesondere eignen sie 15 sich zur Bekämpfung der folgenden tierischen Schädlinge:

- Insekten aus der Ordnung der Schmetterlinge (Lepidoptera) beispielsweise Agrotis ypsilon, Agrotis segetum, Alabama argillacea, Anticarsia gemmatalis, Argyresthia conjugella, Autographa gamma, Bupalus piniarius, Cacoecia murinana, Capua reticulana, Cheimatobia brumata, Choristoneura fumiferana, Choristoneura occidentalis, Cirphis unipuncta, Cydia pomonella, Dendrolimus pini, Diaphania nitidalis, Diatraea grandiosella, Earias insulana, Elasmopalpus lignosellus, Eupoecilia ambiguella, Evetria bouliana, Feltia subterranea, Galleria mellonella, Grapholita funebrana, Grapholita molesta, Heliothis armigera, Heliothis virescens, Heliothis zea, Hellula undalis, Hibernia defoliaria, Hyphantria cunea, Hyponomeuta malinellus, Keiferia lycopersicella, Lambdina fiscellaria, Laphygma exigua, Leucoptera coffeella, Leucoptera scitella, Lithocletis blancardella, Lobesia botrana, Loxostege sticticalis, Lymantria dispar, Lymantria monacha, Lyonetia clerkella, Malacosoma neustria, Mamestra brassicae, Orgyia pseudotsugata, Ostrinia nubilalis, Panolis flammea, Pectinophora gossypiella, Peridroma saucia, Phalera bucephala, Phthorimaea operculella, Phylloconistis citrella, Pieris brassicae, Plathypena scabra, Plutella xylostella, Pseudoplusia includens, Rhyacionia frustrana, Scrobipalpula absoluta, Sitotroga cerealella, Sparganothis pilleriana, Spodoptera frugiperda, Spodoptera littoralis, Spodoptera litura, Thaumatopea pityocampa, Tortrix viridana, Trichoplusia ni und Zeiraphera canadensis,
- Käfer (Coleoptera), z.B. Agrilus sinuatus, Agriotes lineatus, Agriotes obscurus, Amphimallus solstitialis, Anisandrus dispar, Anthonomus grandis, Anthonomus pomorum, Atomaria linearis, Blaustaphagus piniperda, Blitophaga undata, Bruchus rufimanus, Bruchus pisorum, Bruchus lentis, Byctiscus betulae, Cassida nebulosa

losa, Cerotoma trifurcata, Ceuthorrhynchus assimilis, Ceuthorrhynchus napi, Chaetocnema tibialis, Conoderus vespertinus, Crioceris asparagi, Diabrotica longicornis, Diabrotica 12-punctata, Diabrotica virgifera, Epilachna varivestis, Epitrix hirtipennis, Eutinobothrus brasiliensis, Hylobius abietis, Hypera brunneipennis, Hypera postica, Ips typographus, Lema bilineata, Lema melanopus, Leptinotarsa decemlineata, Limonius californicus, Lissorhoptrus oryzophilus, Melanotus communis, Meligethes aeneus, Melolontha hippocastani, Melolontha melolontha, Oulema oryzae, Ortiorrhynchus sulcatus, Otiorrhynchus ovatus, Phaedon cochleariae, Phyllotreta chrysocephala, Phyllophaga sp., Phyllopertha horticola, Phyllotreta nemorum, Phyllotreta striolata, Popillia japonica, Sitona lineatus und Sitophilus granaria,

15 • Zweiflügler (Diptera), z.B. Aedes aegypti, Aedes vexans, Anastrepha ludens, Anopheles maculipennis, Ceratitis capitata, Chrysomya bezziana, Chrysomya hominivorax, Chrysomya macellaria, Contarinia sorghicola, Cordylobia anthropophaga, Culex pipiens, Dacus cucurbitae, Dacus oleae, Dasineura brassicae, Fannia canicularis, Gasterophilus intestinalis, Glossina morsitans, Haematobia irritans, Haplodiplosis equestris, Hylemyia platura, Hypoderma lineata, Liriomyza sativae, Liriomyza trifolii, Lucilia caprina, Lucilia cuprina, Lucilia sericata, Lycoria pectoralis, Mayetiola destructor, Musca domestica, Muscina stabulans, Oestrus ovis, Oscinella frit, Pegomya hysocyami, Phorbia antiqua, Phorbia brassicae, Phorbia coarctata, Rhagoletis cerasi, Rhagoletis pomonella, Tabanus bovinus, Tipula oleaceae und Tipula paludosa,

20 • Thripse (Thysanoptera), z.B. Frankliniella fusca, Frankliniella occidentalis, Frankliniella tritici, Scirtothrips citri, Thrips oryzae, Thrips palmi und Thrips tabaci,

25 • Hautflügler (Hymenoptera), z.B. Athalia rosae, Atta cephalotes, Atta sexdens, Atta texana, Hoplocampa minuta, Hoplocampa testudinea, Monomorium pharaonis, Solenopsis geminata und Solenopsis invicta,

30 • Wanzen (Heteroptera), z.B. Acrosternum hilare, Blissus leucopodus, Cyrtopeltis notatus, Dysdercus cingulatus, Dysdercus intermedius, Eurygaster integriceps, Euschistus impictiventris, Leptoglossus phyllopus, Lygus lineolaris, Lygus pratensis, Nezara viridula, Piesma quadrata, Solubea insularis und Thyanta perditor,

35 • Pflanzensauger (Homoptera), z.B. Acyrthosiphon onobrychidis, Adelges laricis, Aphidula nasturtii, Aphis fabae, Aphis pomi,

40

45

Aphis sambuci, Brachycaudus cardui, Brevicoryne brassicae, Cerosipha gossypii, Dreyfusia nordmanniana, Dreyfusia piceae, Dysaphis radicola, Dysaulacorthum pseudosolani, Emoasca fabae, Macrosiphum avenae, Macrosiphum euphorbiae, Macrosiphon rosae,

5 Megoura viciae, Metopolophium dirhodum, Myzodes persicae, Myzus cerasi, Nilaparvata lugens, Pemphigus bursarius, Perkinsiella saccharicida, Phorodon humuli, Psylla mali, Psylla piri, Rhopalomyzus ascalonicus, Rhopalosiphum maidis, Sappaphis mala, Sappaphis mali, Schizaphis graminum, Schizoneura lanuginosa, Trialeurodes vaporariorum und Viteus vitifolii,

10

- Termiten (Isoptera), z.B. Calotermes flavigollis, Leucotermes flavipes, Reticulitermes lucifugus und Termes natalensis,

15 • Gerafflügler (Orthoptera), z.B. Acheta domestica, Blatta orientalis, Blattella germanica, Forficula auricularia, Gryllotalpa gryllotalpa, Locusta migratoria, Melanoplus bivittatus, Melanoplus femur-rubrum, Melanoplus mexicanus, Melanoplus sanguinipes, Melanoplus spretus, Nomadacris septemfasciata, Periplaneta americana, Schistocerca americana, Schistocerca peregrina, Stauronotus maroccanus und Tachycines asynamorus,

20

- Arachnoidea wie Spinnentiere (Acarina), z.B. Amblyomma americanum, Amblyomma variegatum, Argas persicus, Boophilus annulatus, Boophilus decoloratus, Boophilus microplus, Brevipalpus phoenicis, Bryobia praetiosa, Dermacentor silvarum, Eotetranychus carpini, Eriophyes sheldoni, Hyalomma truncatum, Ixodes ricinus, Ixodes rubicundus, Ornithodoros moubata, Otobius megnini, Paratetranychus pilosus, Dermanyssus gallinae, Phyllocoptura oleivora, Polyphagotarsonemus latus, Psoroptes ovis, Rhipicephalus appendiculatus, Rhipicephalus evertsii, Sarcoptes scabiei, Tetranychus cinnabarinus, Tetranychus kanzawai, Tetranychus pacificus, Tetranychus telarius und Tetranychus urticae,

25

  - Nematoden wie Wurzelgallennematoden, z.B. Meloidogyne hapla, Meloidogyne incognita, Meloidogyne javanica, Zysten bildende Nematoden, z.B. Globodera rostochiensis, Heterodera avenae, Heterodera glycines, Heterodera schachtii, Heterodera trifolii, Stock- und Blattälchen, z.B. Belonolaimus longicaudatus, Ditylenchus destructor, Ditylenchus dipsaci, Heliocotylenchus multicinctus, Longidorus elongatus, Radopholus similis, Rotylenchus robustus, Trichodorus primitivus, Tylenchorhynchus claytoni, Tylenchorhynchus dubius, Pratylenchus neglectus, Pratylenchus penetrans, Pratylenchus curvitatus und Pratylenchus goodeyi.

30

35

40

45

Die Aufwandmenge an Wirkstoff zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen beträgt unter Freilandbedingungen in der Regel 0,01 bis 2,0, vorzugsweise 0,02 bis 1,0 kg/ha.

5 Besonders bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Mischungen zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten und Schadinsekten in Reis einsetzbar.

Die Verbindungen I und mindestens eine der Verbindungen II bis XI 10 können gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

15 Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen, vor allem bei landwirtschaftlichen Kulturflächen, je nach Art des gewünschten Effekts bei 0,01 bis 8 kg/ha, vorzugsweise 0,1 bis 5 kg/ha, insbesondere 0,5 bis 3,0 kg/ha.

20 Die Aufwandmengen liegen dabei für die Verbindungen I bei 0,01 bis 2,5 kg/ha, vorzugsweise 0,05 bis 2,5 kg/ha, insbesondere 0,1 bis 1,0 kg/ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an 25 Mischung von 0,001 bis 250 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 100 g/kg, insbesondere 0,01 bis 50 g/kg verwendet.

Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen 30 I und mindestens einer der Verbindungen II bis XI oder der Mischungen aus den Verbindungen I und mindestens einer der Verbindungen II bis IX durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen.

35 Die erfindungsgemäßen Mischungen können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form von hochprozentigen wässrigen, ölichen oder sonstigen Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, 40 Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsform ist abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylool), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfaktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. 5 Cyclohexanon), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtiologene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, 10 Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern, Kondensationsprodukte von sulfonierte Naphthalin und seinen Derivaten mit Form- 15 aldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol- oder Tributylphenylpolyglycolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglycoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der Verbindungen I und mindestens einer der Verbindungen II bis XI oder der Mischung aus den Verbindungen I und mindestens einer der Verbindungen II bis XI mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

40 Granulate (z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- oder Homogengranulate) werden üblicherweise durch Bindung des Wirkstoffs oder der Wirkstoffe an einen festen Trägerstoff hergestellt.

Als Füllstoffe bzw. feste Trägerstoffe dienen beispielsweise 45 Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid,

gemahlene Kunststoffe, sowie Düngemittel wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

5

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% einer der Verbindungen I und mindestens einer der Verbindungen II bis XI bzw. der Mischung aus den Verbindungen I und mindestens einer der Verbindungen II bis 10 XI. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90 % bis 100%, vorzugsweise 95 % bis 100 % (nach NMR- oder HPLC-Spektrum) eingesetzt.

Die Anwendung der Verbindungen I und mindestens einer der Verbindungen II bis XI, der Mischungen oder der entsprechenden Formulierungen erfolgt so, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und mindestens einer der 20 Verbindungen II bis XI bei getrennter Ausbringung, behandelt.

Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

25 Beispiele für solche Zubereitungen, welche die Wirkstoffe enthalten, sind:

- I. eine Lösung aus 90 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 10 Gew.-Teilen N-Methylpyrrolidon, die zur Anwendung in Form kleinstter Tropfen geeignet ist;
- II. eine Mischung aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 80 Gew.-Teilen Xylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 30 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl; durch feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine Dispersion;
- III. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl;
- IV. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl;

V. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 80 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin-1-sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablaage und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel; durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe;

5 VI. eine innige Mischung aus 3 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin; dieses Stäubemittel enthält 3 Gew.-% Wirkstoff;

10 VII. eine innige Mischung aus 30 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprührt wurde; diese Aufbereitung gibt dem Wirkstoff eine 15 gute Haftfähigkeit;

15 VIII. eine stabile wäßrige Dispersion aus 40 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenol-sulfonsäure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates, 2 Gew.-Teilen Kieselgel und 48 Gew.-Teilen Wasser, die weiter ver-20 dünnnt werden kann;

IX. eine stabile ölige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 2 Gew.-Teilen des Calciumsalzes der Dodecylbenzol-sulfonsäure, 8 Gew.-Teilen Fettalkohol-polyglykolether, 25 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehydkondensates und 88 Gew.-Teilen eines paraffinischen Mineralöls.

Die synergistische Wirkung der erfindungsgemäßen Mischungen lässt sich durch die folgenden Versuche zeigen:

30 Die Wirkstoffe werden getrennt oder gemeinsam als 10 %ige Emulsion in einem Gemisch aus 63 Gew.-% Cyclohexanon und 27 Gew.-% Emulgator aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

35 Die Auswertung erfolgt durch Feststellung der befallenen Blattflächen in Prozent. Diese Prozent-Werte werden in Wirkungsgrade umgerechnet. Der Wirkungsgrad (W) wird nach der Formel von Abbot wie folgt bestimmt:

40

$$W = (1 - \alpha) \cdot 100 / \beta$$

45  $\alpha$  entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und  
 $\beta$  entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

## 22

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 wiesen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

5

Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen wurden nach der Colby Formel [R.S. Colby, *Weeds 15*, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

10

$$\text{Colby Formel: } E = x + y - x \cdot y / 100$$

E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b

15 x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a

y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

20 Anwendungsbeispiel 1 - Wirksamkeit gegen *Pyricularia oryzae* (protektiv)

Blätter von in Töpfen gewachsenen Reiskeimlingen der Sorte "Tai-Nong 67" wurden mit wässriger Wirkstoffaufbereitung, die mit einer Stammlösung aus 10 % Wirkstoff, 63 % Cyclohexanon und 27 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von *Pyricularia oryzae* inkuliert. Anschließend wurden die 25 Versuchspflanzen in Klimakammern bei 22 - 24° C und 95 - 99 % relative Luftfeuchtigkeit für 6 Tage aufgestellt. Dann wurde das 30 Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blättern visuell ermittelt.

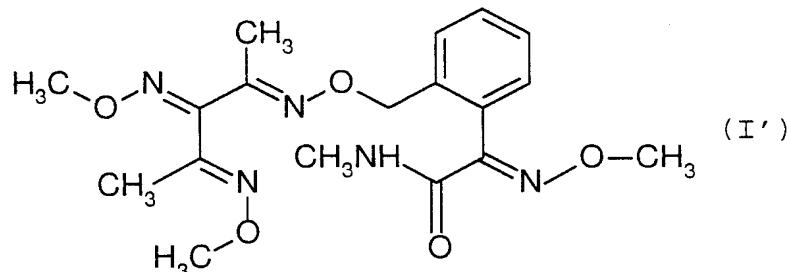
Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattflächen wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet. Wirkungsgrad 0 ist gleicher Befall wie in der unbehandelten Kontrolle, Wirkungsgrad 100 ist 0 % Befall. Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach 35 der Colby-Formel (Colby, S. R.: "Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", *Weeds 15*, S. 20 - 22, 1967) ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

Als Komponente a) wurde folgende Verbindung I' eingesetzt:

45

23

5



10

Die Ergebnisse der Versuche sind den nachstehenden Tabellen 1 und 2 zu entnehmen:

Tabelle 1:

15

20

25

Bsp.	Wirkstoff	Konz. in ppm	Wirkungsgrad in % der unbeh. Kontrolle
1V	ohne	(100 % Befall)	0
2V	Verbindung I'	2,0	20
		0,5	0
3V	Verbindung II	2,0	0
		0,5	0
4V	Verbindung V	2,0	0
		0,5	0

Tabelle 2:

30

35

Bsp.	erfindungsgemäße Mischung (Konz. in ppm)	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad *)
5	2 ppm I' + 2 ppm II	50 %	20 %
6	0,5 ppm I' + 0,5 ppm II	30 %	10 %
7	2 ppm I' + 2 ppm V	40 %	20 %
8	0,5 ppm I' + 0,5 ppm V	25 %	10 %

\*) berechnet nach der Colby-Formel

Aus den Ergebnissen der Versuche geht hervor, daß der beobachtete Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist als der nach der Colby-Formel vorausberechnete Wirkungsgrad.

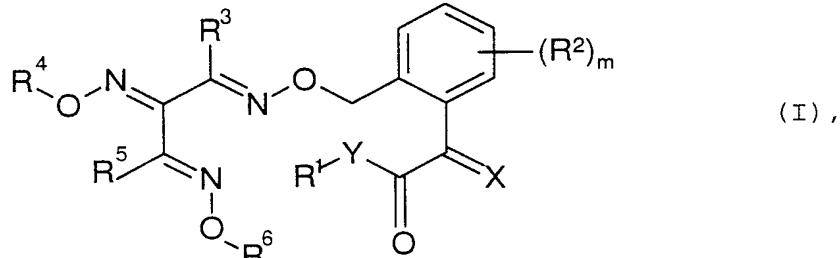
## Patentansprüche

1. Mischungen für den Pflanzenschutz, enthaltend als aktive Komponenten

5

a) Phenylessigsäurederivate der Formel I

10



15

in der die Substituenten und der Index die folgende Bedeutung haben:

20 X NOCH<sub>3</sub>, CHOCH<sub>3</sub> oder CHCH<sub>3</sub>;

Y Sauerstoff oder NR;

25 R<sup>1</sup>, R unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

R<sup>2</sup> Cyano, Nitro, Trifluormethyl, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy;

m 0, 1 oder 2, wobei die Reste R<sup>2</sup> verschieden sein können, wenn m für 2 steht;

30 R<sup>3</sup> Wasserstoff, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl;

35 R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff,

C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylcarbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Alkinylcarbonyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylsulfonyl, wobei diese Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können oder einen bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfoxyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylamino,

## 25

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminocarbonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylaminocarbonyl,  
C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminothiocarbonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylaminothio-  
carbonyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cyclo-  
alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyloxy, Heterocyclyl, Hetero-  
5 cyclxyloxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Arylthio,  
Hetaryl, Hetarylloxy und Hetarylthio, wobei die cycli-  
schen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig  
halogeniert sein können oder einen bis drei der  
folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy,  
10 Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothio-  
carbonyl, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl,  
C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfoxyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cyclo-  
alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-  
oxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino,  
15 Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminocarbonyl,  
Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminothio-  
carbonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminothiocarbonyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-  
Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl,  
Aryloxy, Arylthio, Hetaryl, Hetarylloxy, Hetarylthio  
20 oder C(=NOR<sup>7</sup>)-A<sub>n</sub>-R<sup>8</sup>;

Aryl, Arylcarbonyl, Arylsulfonyl, Hetaryl, Hetaryl-  
carbonyl oder Hetarylsulfonyl, wobei diese Reste  
partiell oder vollständig halogeniert sein können oder  
einen bis drei der folgenden Gruppen tragen können:  
25 Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl,  
Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl,  
C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-  
sulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfoxyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl,  
30 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyloxy-  
carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-  
Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminocarbonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-  
aminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminothiocarbonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-  
Alkylaminothiocarbonyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl-  
35 oxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl,  
Hetarylloxy oder C(=NOR<sup>7</sup>)-A<sub>n</sub>-R<sup>8</sup>;

R<sup>5</sup> Wasserstoff,

40 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl, wobei die  
Kohlenwasserstoffreste dieser Gruppen partiell oder  
vollständig halogeniert sein können oder einen bis  
drei der folgenden Reste tragen können: Cyano, Nitro,  
Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl,  
45 Aminothiocarbonyl, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminocarbonyl,  
Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminothio-  
carbonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylaminothiocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-

## 26

sulfonyl,  $C_1-C_6$ -Alkylsulfonyl,  $C_1-C_6$ -Alkoxy,  $C_1-C_6$ -Halogenalkoxy,  $C_1-C_6$ -Alkoxy carbonyl,  $C_1-C_6$ -Alkylthio,  $C_1-C_6$ -Alkylamino, Di- $C_1-C_6$ -alkylamino,  $C_2-C_6$ -Alkenyloxy,  $C_3-C_6$ -Cycloalkyl,  $C_3-C_6$ -Cycloalkyloxy, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, Aryl, Aryloxy, Aryl- $C_1-C_4$ -alkoxy, Arylthio, Aryl- $C_1-C_4$ -alkylthio, Hetaryl, Hetarylloxy, Hetaryl- $C_1-C_4$ -alkoxy, Hetarylthio, Hetaryl- $C_1-C_4$ -alkylthio, wobei die cyclischen Reste ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein können und/oder ein bis drei der folgenden Gruppen tragen können:  
 10 Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl,  $C_1-C_6$ -Alkyl,  $C_1-C_6$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_6$ -Alkylsulfonyl,  $C_1-C_6$ -Alkylsulfoxyl,  $C_3-C_6$ -Cycloalkyl,  $C_1-C_6$ -Alkoxy,  $C_1-C_6$ -Halogenalkoxy,  $C_1-C_6$ -Alkoxy carbonyl,  $C_1-C_6$ -Alkylthio,  $C_1-C_6$ -Alkylamino, Di- $C_1-C_6$ -alkylamino,  $C_1-C_6$ -Alkylamino carbonyl, Di- $C_1-C_6$ -alkylaminocarbonyl,  $C_1-C_6$ -Alkylaminothiocarbonyl, Di- $C_1-C_6$ -alkylaminothiocarbonyl,  $C_2-C_6$ -Alkenyl,  $C_2-C_6$ -Alkenyloxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Hetaryl, Hetarylloxy, Hetarylthio und  $C(=NOR^7)-A_n-R^8$ ;  
 15  $C_3-C_6$ -Cycloalkyl,  $C_3-C_6$ -Cycloalkenyl, Heterocyclyl, Aryl, Hetaryl, wobei die cyclischen Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können oder einen bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Amino carbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen,  $C_1-C_6$ -Alkyl,  $C_1-C_6$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_6$ -Alkylsulfonyl,  $C_1-C_6$ -Alkylsulfoxyl,  $C_3-C_6$ -Cycloalkyl,  $C_1-C_6$ -Alkoxy,  $C_1-C_6$ -Halogenalkoxy,  $C_1-C_6$ -Alkoxy carbonyl,  $C_1-C_6$ -Alkylthio,  $C_1-C_6$ -Alkylamino, Di- $C_1-C_6$ -alkylamino,  $C_1-C_6$ -Alkylamino carbonyl, Di- $C_1-C_6$ -alkylaminocarbonyl,  $C_1-C_6$ -Alkylaminothiocarbonyl, Di- $C_1-C_6$ -alkylaminothiocarbonyl,  $C_2-C_6$ -Alkenyl,  $C_2-C_6$ -Alkenyloxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl und Hetarylloxy;  
 20

25 wobei die cyclischen Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können oder einen bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Amino carbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen,  $C_1-C_6$ -Alkyl,  $C_1-C_6$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_6$ -Alkylsulfonyl,  $C_1-C_6$ -Alkylsulfoxyl,  $C_3-C_6$ -Cycloalkyl,  $C_1-C_6$ -Alkoxy,  $C_1-C_6$ -Halogenalkoxy,  $C_1-C_6$ -Alkoxy carbonyl,  $C_1-C_6$ -Alkylthio,  $C_1-C_6$ -Alkylamino, Di- $C_1-C_6$ -alkylamino,  $C_1-C_6$ -Alkylamino carbonyl, Di- $C_1-C_6$ -alkylaminocarbonyl,  $C_1-C_6$ -Alkylaminothiocarbonyl, Di- $C_1-C_6$ -alkylaminothiocarbonyl,  $C_2-C_6$ -Alkenyl,  $C_2-C_6$ -Alkenyloxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl und Hetarylloxy;

wobei

40 A für Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff steht und wobei der Stickstoff Wasserstoff oder  $C_1-C_6$ -Alkyl trägt;

n 0 oder 1 bedeutet;

45 R<sup>7</sup> Wasserstoff oder  $C_1-C_6$ -Alkyl bedeutet und

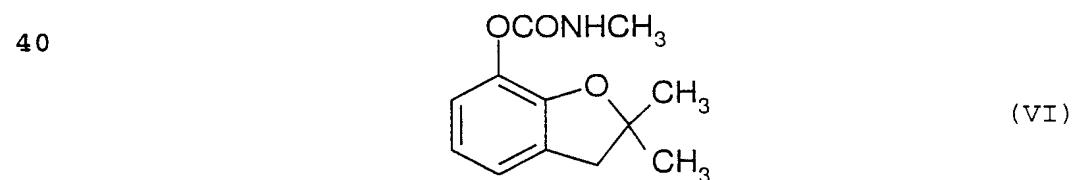
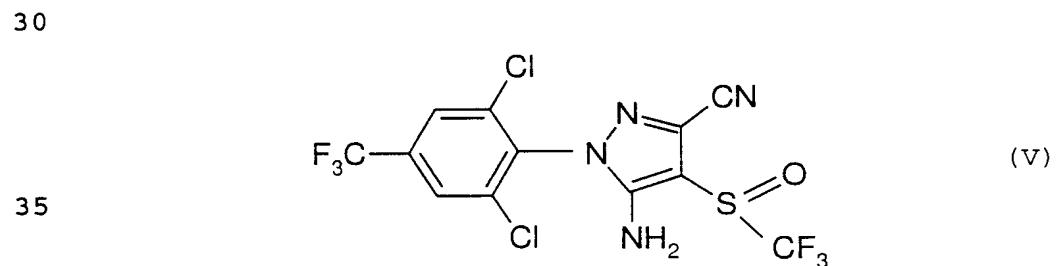
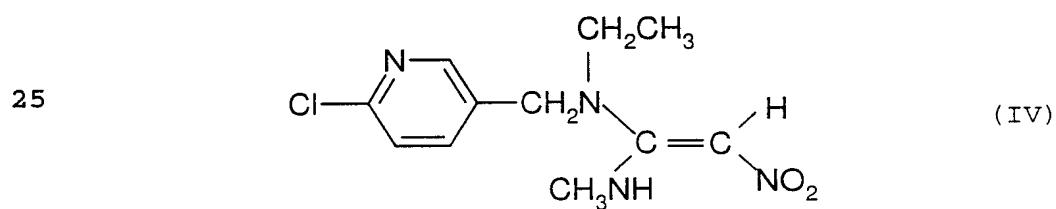
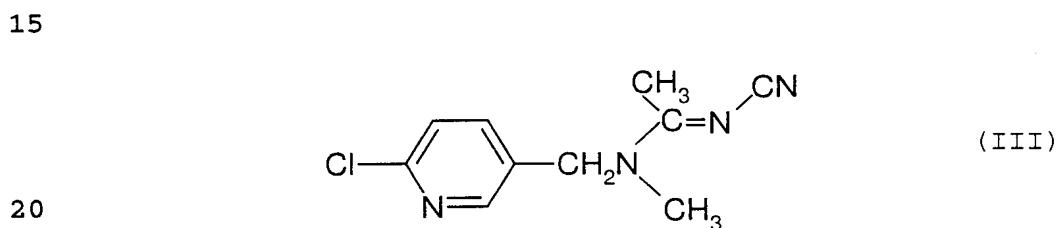
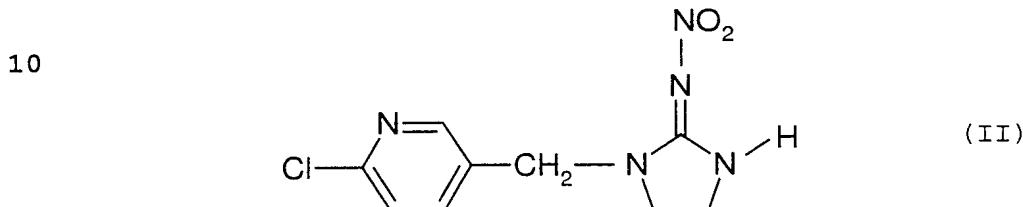
27

R<sup>8</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl bedeutet,

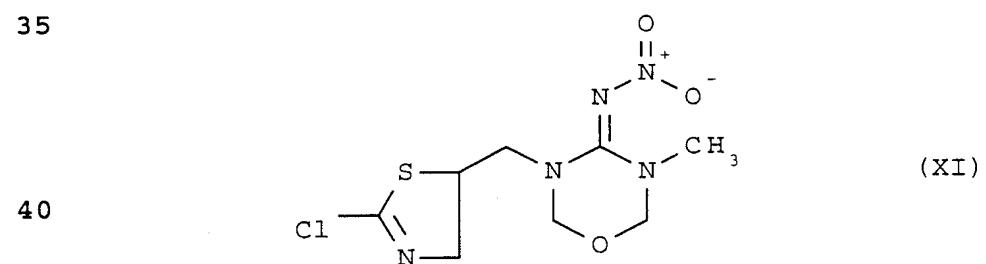
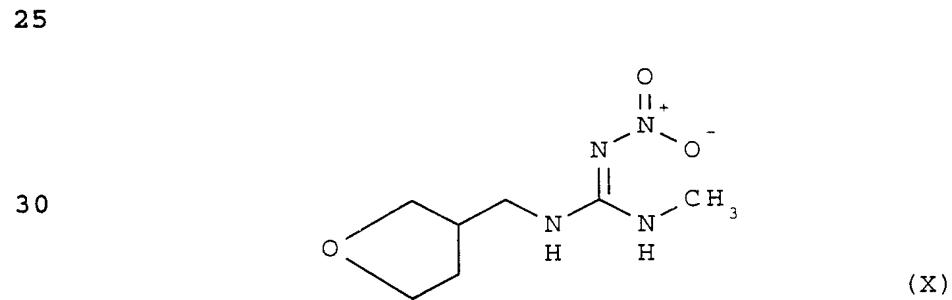
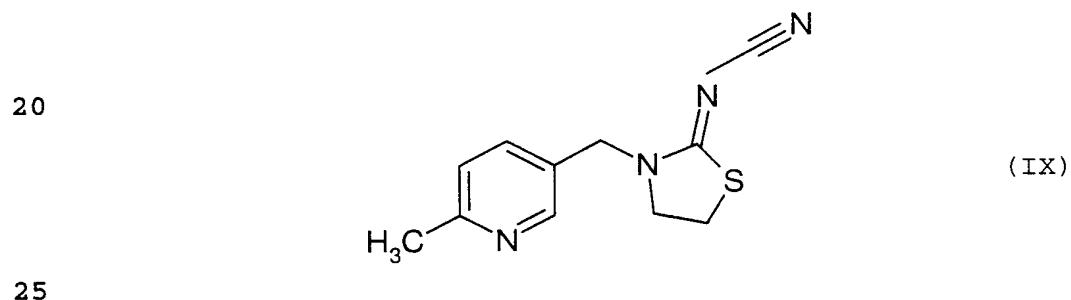
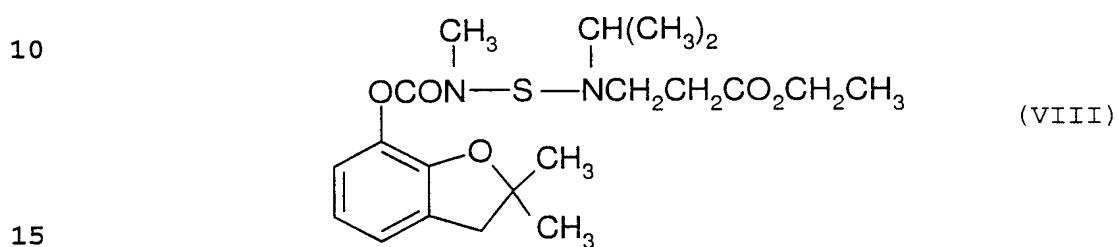
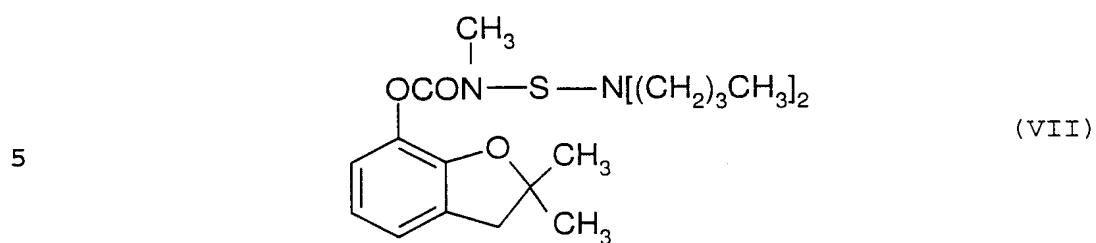
sowie deren Salze,

5 und

b) mindestens eine Verbindung der Formeln II bis XI



45



in einer synergistisch wirksamen Menge.

29

2. Mischung nach Anspruch 1, welche in zwei Teilen konditioniert ist, wobei der eine Teil die Verbindung I in einem festen oder flüssigen Träger enthält und der andere Teil mindestens eine der Verbindungen II bis XI in einem festen oder flüssigen Träger enthält.  
5
3. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pilze, deren Lebensraum oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, Samen, 10 Böden, Flächen oder Räume mit einer Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2 behandelt, wobei die Anwendung der Verbindung I und mindestens einer der Verbindungen II bis XI gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nach-einander erfolgen kann.  
15
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit 0,005 bis 1 kg/ha einer Verbindung I gemäß Anspruch 20 1 behandelt.

25

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/01908

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 6 A01N37/50 A01N37/36 // (A01N37/50, 51:00, 47:42, 47:24, 47:22, 47:02, 43:40), (A01N37/36, 51:00, 47:42, 47:24, 47:22, 47:02, 43:40)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 97 15552 A (KIRSTGEN REINHARD ; BASF AG (DE); LORENZ GISELA (DE); SAUTER HUBERT)  1 May 1997  cited in the application  see page 219, line 34 - page 222, line 30  -----</p>	1-4



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 June 1999

Date of mailing of the international search report

21/06/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Klaver, J

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/01908

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9715552	A 01-05-1997	DE	19539324 A	24-04-1997
		AU	7291596 A	15-05-1997
		CA	2232374 A	01-05-1997
		CN	1200726 A	02-12-1998
		CZ	9801243 A	16-09-1998
		EP	0876332 A	11-11-1998
		HU	9802578 A	01-02-1999
		NZ	320214 A	29-04-1999
		PL	326509 A	28-09-1998

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01908

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 6 A01N37/50 A01N37/36 // (A01N37/50, 51:00, 47:42, 47:24, 47:22, 47:02, 43:40), (A01N37/36, 51:00, 47:42, 47:24, 47:22, 47:02, 43:40)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 97 15552 A (KIRSTGEN REINHARD ; BASF AG (DE); LORENZ GISELA (DE); SAUTER HUBERT) 1. Mai 1997 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 219, Zeile 34 - Seite 222, Zeile 30 -----	1-4

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11. Juni 1999

21/06/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P. B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Klaver, J

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01908

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9715552	A	01-05-1997	DE 19539324 A	24-04-1997
			AU 7291596 A	15-05-1997
			CA 2232374 A	01-05-1997
			CN 1200726 A	02-12-1998
			CZ 9801243 A	16-09-1998
			EP 0876332 A	11-11-1998
			HU 9802578 A	01-02-1999
			NZ 320214 A	29-04-1999
			PL 326509 A	28-09-1998

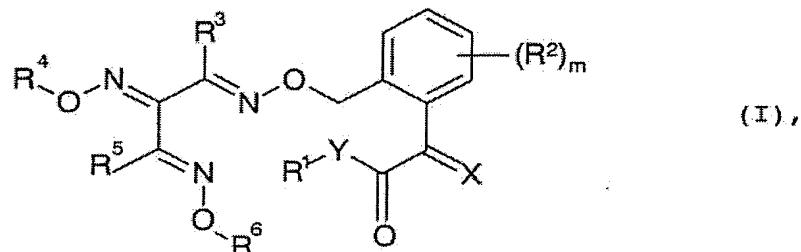
Fungicidal mixtures based on tris(oxime ether) derivatives and insecticides

5 The present invention relates to mixtures for controlling harmful fungi and insects, which [lacuna]

a) phenylacetic acid derivatives of the formula I

10

15



20 in which the substituents and the index have the following meaning:

X is  $\text{NOCH}_3$ ,  $\text{CHOCH}_3$  or  $\text{CHCH}_3$ ;

25 Y is oxygen or NR;

$\text{R}^1$ , R independently of one another are each hydrogen or  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkyl;

30  $\text{R}^2$  is cyano, nitro, trifluoromethyl, halogen,  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkyl or  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkoxy;

m is 0, 1 or 2, where the radicals  $\text{R}^2$  may be different if m is 2;

35  $\text{R}^3$  is hydrogen, cyano,  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkyl,  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -haloalkyl or  $\text{C}_3\text{-C}_6$ -cycloalkyl;

40  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^6$  independently of one another are each hydrogen, are  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -alkyl,  $\text{C}_3\text{-C}_6$ -cycloalkyl,  $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -alkenyl,  $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -alkynyl,  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -alkylcarbonyl,  $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -alkenylcarbonyl,  $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ -alkynylcarbonyl or  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -alkylsulfonyl, where these radicals may be partially or fully halogenated or may carry one to three of the following groups: cyano, nitro, hydroxyl, mercapto, amino, carboxyl, aminocarbonyl,

45

aminothiocarbonyl, halogen,  $C_1-C_6$ -alkyl,  
 $C_1-C_6$ -haloalkyl,  $C_1-C_6$ -alkylsulfonyl,  
 $C_1-C_6$ -alkylsulfoxy,  $C_1-C_6$ -haloalkoxy,  
 $C_1-C_6$ -alkoxycarbonyl,  $C_1-C_6$ -alkylthio,  $C_1-C_6$ -alkylamino,  
 5         $di-C_1-C_6$ -alkylamino,  $C_1-C_6$ -alkylaminocarbonyl,  
 $di-C_1-C_6$ -alkylaminocarbonyl,  
 $C_1-C_6$ -alkylaminothiocarbonyl,  
 $di-C_1-C_6$ -alkylaminothiocarbonyl,  $C_2-C_6$ -alkenyl,  
 10       $C_2-C_6$ -alkenyloxy,  $C_3-C_6$ -cycloalkyl,  $C_3-C_6$ -cycloalkyloxy,  
 heterocyclyl, heterocyclyloxy, benzyl, benzyloxy, aryl,  
 aryloxy, arylthio, hetaryl, hetaryloxy and hetarylthio,  
 where the cyclic groups for their part may be partially  
 or fully halogenated or may carry one to three of the  
 following groups: cyano, nitro, hydroxyl, mercapto,  
 15      amino, carboxyl, aminocarbonyl, aminothiocarbonyl,  
 halogen,  $C_1-C_6$ -alkyl,  $C_1-C_6$ -haloalkyl,  
 $C_1-C_6$ -alkylsulfonyl,  $C_1-C_6$ -alkylsulfoxy,  
 $C_3-C_6$ -cycloalkyl,  $C_1-C_6$ -alkoxy,  $C_1-C_6$ -haloalkoxy,  
 $C_1-C_6$ -alkyloxycarbonyl,  $C_1-C_6$ -alkylthio,  
 20       $C_1-C_6$ -alkylamino,  $di-C_1-C_6$ -alkylamino,  
 $C_1-C_6$ -alkylaminocarbonyl,  $di-C_1-C_6$ -alkylaminocarbonyl,  
 $C_1-C_6$ -alkylaminothiocarbonyl,  
 $di-C_1-C_6$ -alkylaminothiocarbonyl,  $C_2-C_6$ -alkenyl,  
 $C_2-C_6$ -alkenyloxy, benzyl, benzyloxy, aryl, aryloxy,  
 25      arylthio, hetaryl, hetaryloxy, hetarylthio or  
 $C(=NOR^7)-A_n-R^8$ ;  
  
 are aryl, arylcarbonyl, arylsulfonyl, hetaryl,  
 30      hetarylcarbonyl or hetarylsulfonyl, where these  
 radicals may be partially or fully halogenated or may  
 carry one to three of the following groups: cyano,  
 nitro, hydroxyl, mercapto, amino, carboxyl,  
 aminocarbonyl, aminothiocarbonyl, halogen,  $C_1-C_6$ -alkyl,  
 $C_1-C_6$ -haloalkyl,  $C_1-C_6$ -alkylcarbonyl,  
 35       $C_1-C_6$ -alkylsulfonyl,  $C_1-C_6$ -alkylsulfoxy,  
 $C_3-C_6$ -cycloalkyl,  $C_1-C_6$ -alkoxy,  $C_1-C_6$ -haloalkoxy,  
 $C_1-C_6$ -alkyloxycarbonyl,  $C_1-C_6$ -alkylthio,  
 $C_1-C_6$ -alkylamino,  $di-C_1-C_6$ -alkylamino,  
 $C_1-C_6$ -alkylaminocarbonyl,  $di-C_1-C_6$ -alkylaminocarbonyl,  
 40       $C_1-C_6$ -alkylaminothiocarbonyl,  
 $di-C_1-C_6$ -alkylaminothiocarbonyl,  $C_2-C_6$ -alkenyl,  
 $C_2-C_6$ -alkenyloxy, benzyl, benzyloxy, aryl, aryloxy,  
 hetaryl, hetaryloxy or  $C(=NOR^7)-A_n-R^8$ ;  
  
 45       $R^5$       is hydrogen,

is  $C_1$ - $C_6$ -alkyl,  $C_2$ - $C_6$ -alkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -alkynyl, where the hydrocarbon radicals of these groups may be partially or fully halogenated or may carry one to three of the following radicals: cyano, nitro, hydroxyl, mercapto, amino, carboxyl, aminocarbonyl, aminothiocarbonyl, halogen,  $C_1$ - $C_6$ -alkylaminocarbonyl, di- $C_1$ - $C_6$ -alkylaminocarbonyl,  $C_1$ - $C_6$ -alkylaminothiocarbonyl, di- $C_1$ - $C_6$ -alkylaminothiocarbonyl,  $C_1$ - $C_6$ -alkylsulfonyl,  $C_1$ - $C_6$ -alkylsulfoxy,  $C_1$ - $C_6$ -alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -haloalkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -alkoxycarbonyl,  $C_1$ - $C_6$ -alkylthio,  $C_1$ - $C_6$ -alkylamino, di- $C_1$ - $C_6$ -alkylamino,  $C_2$ - $C_6$ -alkenyloxy,  $C_3$ - $C_6$ -cycloalkyl,  $C_3$ - $C_6$ -cycloalkyloxy, heterocyclyl, heterocyclyloxy, aryl, aryloxy, aryl- $C_1$ - $C_4$ -alkoxy, arylthio, aryl- $C_1$ - $C_4$ -alkylthio, hetaryl, hetaryloxy, hetaryl- $C_1$ - $C_4$ -alkoxy, hetarylthio, hetaryl- $C_1$ - $C_4$ -alkylthio, where the cyclic radicals for their part may be partially or fully halogenated and/or may carry one to three of the following groups: cyano, nitro, hydroxyl, mercapto, amino, carboxyl, aminocarbonyl, aminothiocarbonyl,  $C_1$ - $C_6$ -alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -haloalkyl,  $C_1$ - $C_6$ -alkylsulfonyl,  $C_1$ - $C_6$ -alkylsulfoxy,  $C_3$ - $C_6$ -cycloalkyl [sic],  $C_1$ - $C_6$ -alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -haloalkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -alkoxycarbonyl,  $C_1$ - $C_6$ -alkylthio,  $C_1$ - $C_6$ -alkylamino, di- $C_1$ - $C_6$ -alkylamino,  $C_1$ - $C_6$ -alkylaminocarbonyl, di- $C_1$ - $C_6$ -alkylaminocarbonyl,  $C_1$ - $C_6$ -alkylaminothiocarbonyl, di- $C_1$ - $C_6$ -alkylaminothiocarbonyl,  $C_2$ - $C_6$ -alkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -alkenyloxy, benzyl, benzyloxy, aryl, aryloxy, arylthio, hetaryl, hetaryloxy, hetarylthio and  $C(=NOR^7)-A_n-R^8$ ;

is  $C_3$ - $C_6$ -cycloalkyl,  $C_3$ - $C_6$ -cycloalkenyl, heterocyclyl, aryl, hetaryl, where the cyclic radicals may be partially or fully halogenated or may carry one to three of the following groups: cyano, nitro, hydroxyl, mercapto, amino, carboxyl, aminocarbonyl, aminothiocarbonyl, halogen,  $C_1$ - $C_6$ -alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -haloalkyl,  $C_1$ - $C_6$ -alkylsulfonyl,  $C_1$ - $C_6$ -alkylsulfoxy,  $C_3$ - $C_6$ -cycloalkyl,  $C_1$ - $C_6$ -alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -haloalkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -alkoxycarbonyl,  $C_1$ - $C_6$ -alkylthio,  $C_1$ - $C_6$ -alkylamino, di- $C_1$ - $C_6$ -alkylamino,  $C_1$ - $C_6$ -alkylaminocarbonyl, di- $C_1$ - $C_6$ -alkylaminocarbonyl,  $C_1$ - $C_6$ -alkylaminothiocarbonyl, di- $C_1$ - $C_6$ -alkylaminothiocarbonyl,  $C_2$ - $C_6$ -alkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -alkenyloxy, benzyl, benzyloxy, aryl, aryloxy, hetaryl and hetaryloxy;

where

A is oxygen, sulfur or nitrogen and where the nitrogen carries hydrogen or  $C_1-C_6$ -alkyl;

5

n is 0 or 1;

R<sup>7</sup> is hydrogen or  $C_1-C_6$ -alkyl and10 R<sup>8</sup> is hydrogen or  $C_1-C_6$ -alkyl,

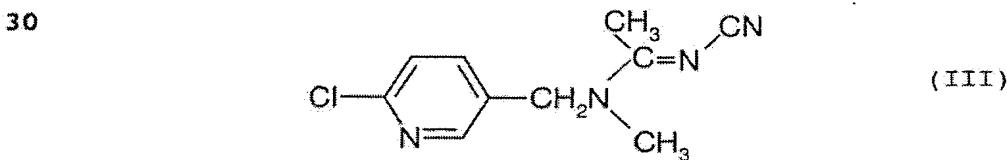
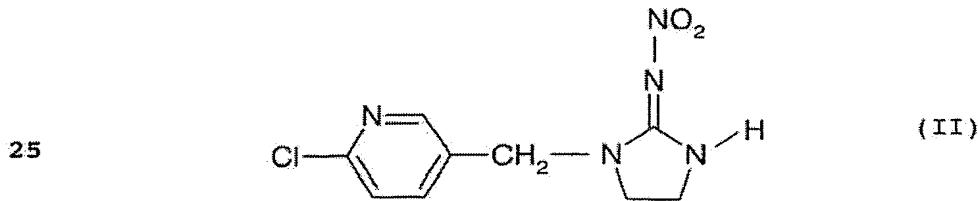
and their salts,

and

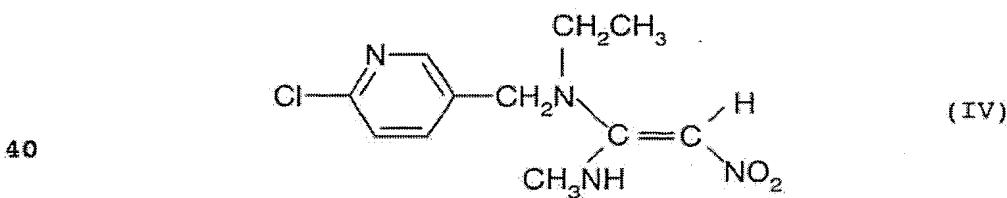
15

b) at least one insecticide selected from insecticides of the formulae II to XI

20

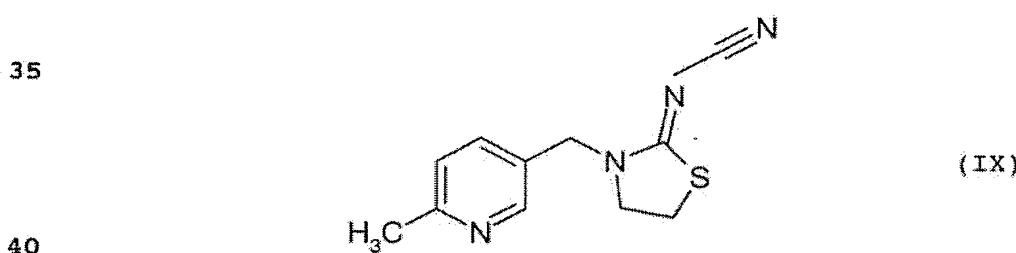
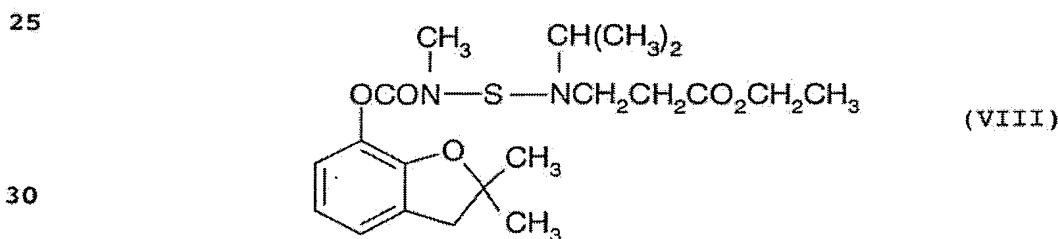
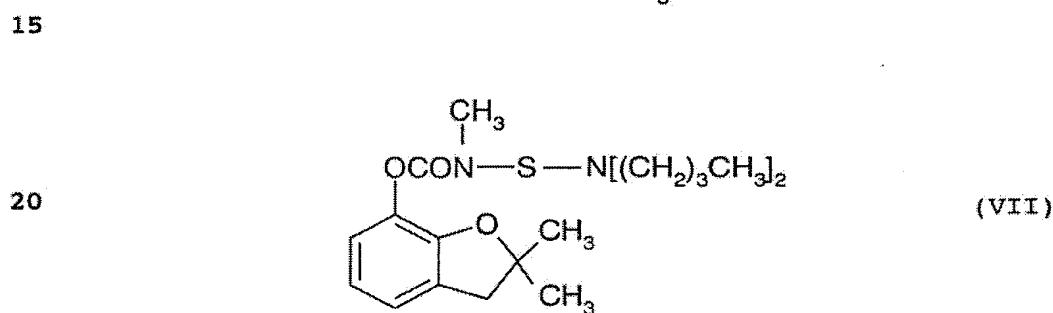
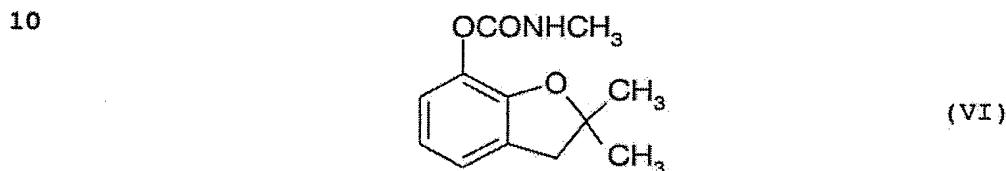
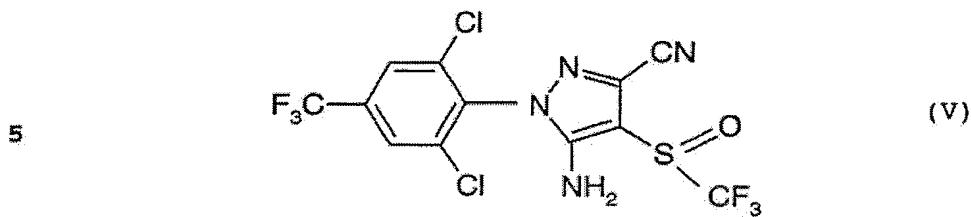


35

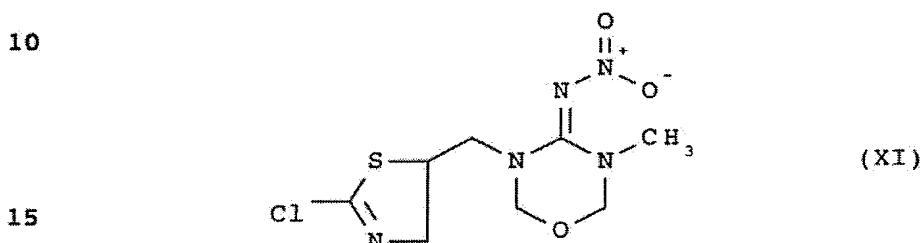
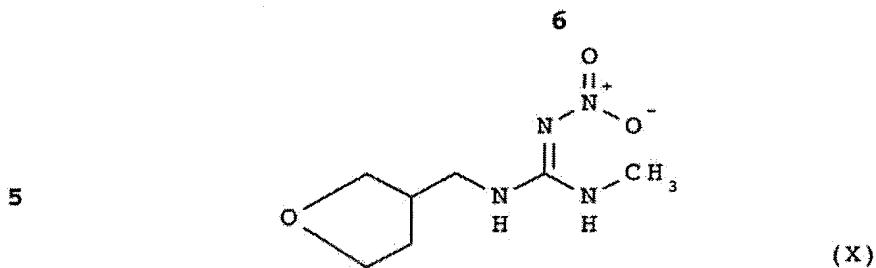


45

5



45



It is an object of the present invention to provide mixtures which, on the one hand, have good fungicidal activity, in particular against fungal diseases in rice and, on the other hand, good insecticidal activity. Since in the climatic regions in which rice is cultivated, harmful insects are usually also encountered in great numbers, a combination of fungicidal and insecticidal activity is desirable.

25 We have found that this object is achieved by the mixtures  
claimed in claim 1.

The compounds of the formula I and their preparation are known 30 per se and described in the literature (WO 97/15,552).

The insecticides of the formulae II to IX [sic] are also known and described in the literature. Additionally, they are commercially available under the trade names mentioned below in 35 brackets:

III: EP-A 192,060, common name: imidacloprid (trade name: Admire®, Gaucho®, from Bayer);

40 III: common name: acetamiprid (trade name: Mospilan®, from Nippon Soda);

IV: CAS RN 120738-89-8, common name: nitenpyram (trade name: Bestgard®, from Takeda Chemicals);

V: Colliot et al., Proc. Br. Conf. Dis. 1, (1992), 29, common name: fipronil (trade name: Regent®, from Rhone-Poulenc);

VI: US 3,474,170; US 3,474,171 and DE-C 1,493,646; common name: 5 carbofuran (trade name Curaterr®, from Bayer; Furadan®, from FMC);

VII: Proc. Br. Crop Prot. Conf. 2 (1979), 557, common name: carbosulfan (trade name: Marshall®, from FMC);

VIII: FR-A 2,489,329; Proc. Int. Congr. Plant Prot. 10th, 2 (1983), 360, common name: benfuracarb (trade name: Oncol®, from Otsuka; Furacon®, from Siapa Chem.);

IX: CAS RN 111 988-49-9, common name: thiacloprid (development product from Bayer);

X: Proc. of the 1998 Brighton Conference "Pests and Diseases", Vol. 1, pp. 21-26 (MTI 446, from Mitsui);

XI: Proc. of the Brighton Conference on Pests and Diseases, Vol. 1, pp. 27-36 (CGA 293 343, from Novartis).

Owing to their C=C and C=N double bonds, the preparation of the 25 compounds I may yield E/Z isomer mixtures which can be separated into the individual compounds in a customary manner, for example by crystallization or chromatography.

However, if the synthesis yields isomer mixtures, a separation is 30 generally not necessarily required since in some cases the individual isomers can be converted into one another during the preparation for use or upon use (for example under the action of light, acids or bases). Similar conversions may also occur after use, for example in the treatment of plants in the treated plant 35 or in the harmful fungus or animal pest to be controlled.

With regard to the C=X double bond, preference is given to the E isomers of the compounds I (configuration based on the -OCH<sub>3</sub> or the -CH<sub>3</sub> group in relation to the -CO<sub>2</sub>R<sup>1</sup> group) with respect to 40 their activity.

With regard to the -C(R<sup>3</sup>)=NOCH<sub>2</sub>- double bond, preference is given to the cis isomers of the compounds I (configuration based on the radical R<sup>3</sup> in relation to the -OCH<sub>2</sub>- group) with respect to their 45 activity.

In the definitions of the compounds I given at the outset, collective terms were used which generally represent the following groups:

5 Halogen: fluorine, chlorine, bromine and iodine;

Alkyl: straight-chain or branched alkyl groups having 1 to 4, 6 or 10 carbon atoms, for example C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl such as methyl, ethyl, propyl, 1-methylethyl, butyl, 1-methylpropyl, 2-methylpropyl,

10 1,1-dimethylethyl, pentyl, 1-methylbutyl, 2-methylbutyl, 3-methylbutyl, 2,2-dimethylpropyl, 1-ethylpropyl, hexyl, 1,1-dimethylpropyl, 1,2-dimethylpropyl, 1-methylpentyl, 2-methylpentyl, 3-methylpentyl, 4-methylpentyl, 1,1-dimethylbutyl, 1,2-dimethylbutyl, 1,3-dimethylbutyl, 15 2,2-dimethylbutyl, 2,3-dimethylbutyl, 3,3-dimethylbutyl, 1-ethylbutyl, 2-ethylbutyl, 1,1,2-trimethylpropyl, 1,2,2-trimethylpropyl, 1-ethyl-1-methylpropyl and 1-ethyl-2-methylpropyl;

20 Haloalkyl: straight-chain or branched alkyl groups having 1 to 6 carbon atoms, it being possible for some or all of the hydrogen atoms in these groups to be replaced by halogen atoms as mentioned above, for example C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-haloalkyl, such as chloromethyl, dichloromethyl, trichloromethyl, fluoromethyl,

25 difluoromethyl, trifluoromethyl, chlorofluoromethyl, dichlorofluoromethyl, chlorodifluoromethyl, 1-fluoroethyl, 2-fluoroethyl, 2,2-difluoroethyl, 2,2,2-trifluoroethyl, 2-chloro-2-fluoroethyl, 2-chloro-2,2-difluoroethyl, 2,2-dichloro-2-fluoroethyl, 2,2,2-trichloroethyl and

30 pentafluoroethyl;

Cycloalkyl: monocyclic alkyl groups having 3 to 6 carbon ring members, for example cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl and cyclohexyl;

35

Alkenyl: straight-chain or branched alkenyl groups having 2 to 6 or 10 carbon atoms and a double bond in any position, for example C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkenyl, such as ethenyl, 1-propenyl, 2-propenyl, 1-methylethenyl, 1-butenyl, 2-butenyl, 3-butenyl,

40 1-methyl-1-propenyl, 2-methyl-1-propenyl, 1-methyl-2-propenyl, 2-methyl-2-propenyl, 1-pentenyl, 2-pentenyl, 3-pentenyl, 4-pentenyl, 1-methyl-1-butenyl, 2-methyl-1-butenyl, 3-methyl-1-butenyl, 1-methyl-2-butenyl, 2-methyl-2-butenyl, 3-methyl-2-butenyl, 1-methyl-3-butenyl, 2-methyl-3-butenyl, 45 3-methyl-3-butenyl, 1,1-dimethyl-2-propenyl, 1,2-dimethyl-1-propenyl, 1,2-dimethyl-2-propenyl, 1-ethyl-1-propenyl, 1-ethyl-2-propenyl, 1-hexenyl, 2-hexenyl,

3-hexenyl, 4-hexenyl, 5-hexenyl, 1-methyl-1-pentenyl,  
 2-methyl-1-pentenyl, 3-methyl-1-pentenyl, 4-methyl-1-pentenyl,  
 1-methyl-2-pentenyl, 2-methyl-2-pentenyl, 3-methyl-2-pentenyl,  
 4-methyl-2-pentenyl, 1-methyl-3-pentenyl, 2-methyl-3-pentenyl,  
 5 3-methyl-3-pentenyl, 4-methyl-3-pentenyl, 1-methyl-4-pentenyl,  
 2-methyl-4-pentenyl, 3-methyl-4-pentenyl, 4-methyl-4-pentenyl,  
 1,1-dimethyl-2-butenyl, 1,1-dimethyl-3-butenyl,  
 1,2-dimethyl-1-butenyl, 1,2-dimethyl-2-butenyl,  
 1,2-dimethyl-3-butenyl, 1,3-dimethyl-1-butenyl,  
 10 1,3-dimethyl-2-butenyl, 1,3-dimethyl-3-butenyl,  
 2,2-dimethyl-3-butenyl, 2,3-dimethyl-1-butenyl,  
 2,3-dimethyl-2-butenyl, 2,3-dimethyl-3-butenyl,  
 3,3-dimethyl-1-butenyl, 3,3-dimethyl-2-butenyl,  
 1-ethyl-1-butenyl, 1-ethyl-2-butenyl, 1-ethyl-3-butenyl,  
 15 2-ethyl-1-butenyl, 2-ethyl-2-butenyl, 2-ethyl-3-butenyl,  
 1,1,2-trimethyl-2-propenyl, 1-ethyl-1-methyl-2-propenyl,  
 1-ethyl-2-methyl-1-propenyl and 1-ethyl-2-methyl-2-propenyl;

Alkynyl: straight-chain or branched alkynyl groups having 2 to 10  
 20 carbon atoms and a triple bond in any position, for example  
 $C_2-C_6$ -alkynyl, such as ethynyl, 2-propynyl, 2-butynyl, 3-butynyl,  
 1-methyl-2-propynyl, 2-pentynyl, 3-pentynyl, 4-pentynyl,  
 1-methyl-2-butynyl, 1-methyl-3-butynyl, 2-methyl-3-butynyl,  
 1,1-dimethyl-2-propynyl, 1-ethyl-2-propynyl, 2-hexynyl,  
 25 3-hexynyl, 4-hexynyl, 5-hexynyl, 1-methyl-2-pentynyl,  
 1-methyl-3-pentynyl, 1-methyl-4-pentynyl, 2-methyl-3-pentynyl,  
 2-methyl-4-pentynyl, 3-methyl-4-pentynyl, 4-methyl-2-pentynyl,  
 1,1-dimethyl-2-butynyl, 1,1-dimethyl-3-butynyl,  
 1,2-dimethyl-3-butynyl, 2,2-dimethyl-3-butynyl,  
 30 1-ethyl-2-butynyl, 1-ethyl-3-butynyl, 2-ethyl-3-butynyl and  
 1-ethyl-1-methyl-2-propynyl;

Heterocyclyl or heterocyclxy, heterocyclthio and  
 heterocyclamino: three- to six-membered saturated or partially  
 35 unsaturated mono- or polycyclic heterocycles which contain one to  
 three heteroatoms selected from a group consisting of oxygen,  
 nitrogen and sulfur and which are attached to the skeleton  
 directly or (heterocyclxy) via an oxygen atom or  
 (heterocyclthio) via a sulfur atom or (heterocyclamino) via a  
 40 nitrogen atom, such as, for example, 2-tetrahydrofuranyl,  
 oxiranyl, 3-tetrahydrofuranyl, 2-tetrahydrothienyl,  
 3-tetrahydrothienyl, 2-pyrrolidinyl, 3-pyrrolidinyl,  
 3-isoxazolidinyl, 4-isoxazolidinyl, 5-isoxazolidinyl,  
 3-isothiazolidinyl, 4-isothiazolidinyl, 5-isothiazolidinyl,  
 45 3-pyrazolidinyl, 4-pyrazolidinyl, 5-pyrazolidinyl,  
 2-oxazolidinyl, 4-oxazolidinyl, 5-oxazolidinyl, 2-thiazolidinyl,  
 4-thiazolidinyl, 5-thiazolidinyl, 2-imidazolidinyl,

4-imidazolidinyl, 1,2,4-oxadiazolidin-3-yl,  
 1,2,4-oxadiazolidin-5-yl, 1,2,4-thiadiazolidin-3-yl,  
 1,2,4-thiadiazolidin-5-yl, 1,2,4-triazolidin-3-yl,  
 1,3,4-oxadiazolidin-2-yl, 1,3,4-thiadiazolidin-2-yl,  
 5 1,3,4-triazolidin-2-yl, 2,3-dihydrofuran-2-yl, 2,3-dihydrofuran-3-yl,  
 2,3-dihydrofuran-4-yl, 2,3-dihydrofuran-5-yl, 2,5-dihydrofuran-2-yl,  
 2,5-dihydrofuran-3-yl, 2,3-dihydrothien-2-yl,  
 2,3-dihydrothien-3-yl, 2,3-dihydrothien-4-yl,  
 2,3-dihydrothien-5-yl, 2,5-dihydrothien-2-yl,  
 10 2,5-dihydrothien-3-yl, 2,3-dihydropyrrol-2-yl,  
 2,3-dihydropyrrol-3-yl, 2,3-dihydropyrrol-4-yl,  
 2,3-dihydropyrrol-5-yl, 2,5-dihydropyrrol-2-yl,  
 2,5-dihydropyrrol-3-yl, 2,3-dihydroisoxazol-3-yl,  
 2,3-dihydroisoxazol-4-yl, 2,3-dihydroisoxazol-5-yl,  
 15 4,5-dihydroisoxazol-3-yl, 4,5-dihydroisoxazol-4-yl,  
 4,5-dihydroisoxazol-5-yl, 2,5-dihydroisothiazol-3-yl,  
 2,5-dihydroisothiazol-4-yl, 2,5-dihydroisothiazol-5-yl,  
 2,3-dihydroisopyrazol-3-yl, 2,3-dihydroisopyrazol-4-yl,  
 2,3-dihydroisopyrazol-5-yl, 4,5-dihydroisopyrazol-3-yl,  
 20 4,5-dihydroisopyrazol-4-yl, 4,5-dihydroisopyrazol-5-yl,  
 2,5-dihydroisopyrazol-3-yl, 2,5-dihydroisopyrazol-4-yl,  
 2,5-dihydroisopyrazol-5-yl, 2,3-dihydrooxazol-3-yl,  
 2,3-dihydrooxazol-4-yl, 2,3-dihydrooxazol-5-yl,  
 4,5-dihydrooxazol-3-yl, 4,5-dihydrooxazol-4-yl,  
 25 4,5-dihydrooxazol-5-yl, 2,5-dihydrooxazol-3-yl,  
 2,5-dihydrooxazol-4-yl, 2,5-dihydrooxazol-5-yl,  
 2,3-dihydrothiazol-2-yl, 2,3-dihydrothiazol-4-yl,  
 2,3-dihydrothiazol-5-yl, 4,5-dihydrothiazol-2-yl,  
 4,5-dihydrothiazol-4-yl, 4,5-dihydrothiazol-5-yl,  
 30 2,5-dihydrothiazol-2-yl, 2,5-dihydrothiazol-4-yl,  
 2,5-dihydrothiazol-5-yl, 2,3-dihydroimidazol-2-yl,  
 2,3-dihydroimidazol-4-yl, 2,3-dihydroimidazol-5-yl,  
 4,5-dihydroimidazol-2-yl, 4,5-dihydroimidazol-4-yl,  
 4,5-dihydroimidazol-5-yl, 2,5-dihydroimidazol-2-yl,  
 35 2,5-dihydroimidazol-4-yl, 2,5-dihydroimidazol-5-yl,  
 2-morpholinyl, 3-morpholinyl, 2-piperidinyl, 3-piperidinyl,  
 4-piperidinyl, 3-tetrahydropyridazinyl, 4-tetrahydropyridazinyl,  
 2-tetrahydropyrimidinyl, 4-tetrahydropyrimidinyl,  
 5-tetrahydropyrimidinyl, 2-tetrahydropyrazinyl,  
 40 1,3,5-tetrahydrotriazin-2-yl, 1,2,4-tetrahydrotriazin-3-yl,  
 1,3-dihydrooxazin-2-yl, 1,3-dithian-2-yl, 2-tetrahydropyran-yl,  
 1,3-dioxolan-2-yl, 3,4,5,6-tetrahydropyridin-2-yl,  
 4H-1,3-thiazin-2-yl, 4H-3,1-benzothiazin-2-yl,  
 1,1-dioxo-2,3,4,5-tetrahydrothien-2-yl, 2H-1,4-benzothiazin-3-yl,  
 45 2H-1,4-benzoxazin-3-yl, 1,3-dihydrooxazin-2-yl, 1,3-dithian-2-yl;

Aryl or aryloxy, arylthio, arylcarbonyl and arylsulfonyl: aromatic mono- or polycyclic hydrocarbon radicals which are attached to the skeleton directly or (aryloxy) via an oxygen atom (-O-) or (arylthio) a sulfur atom (-S-), (arylcarbonyl) via a carbonyl group (-CO-) or (arylsulfonyl) via a sulfonyl group (-SO<sub>2</sub>-), for example phenyl, naphthyl and phenanthrenyl or phenoxy, naphthoxy and phenanthrenyloxy and the corresponding carbonyl and sulfonyl radicals;

10 Hetaryl or hetaryloxy, hetarylthio, hetarylcarbonyl and hetarylsulfonyl: aromatic mono- or polycyclic radicals which, beside carbon ring members, can additionally contain one to four nitrogen atoms or one to three nitrogen atoms and one oxygen or one sulfur atom or one oxygen or one sulfur atom and which are attached to the skeleton directly or (hetaryloxy) via an oxygen atom (-O-) or (hetarylthio) a sulfur atom (-S-), (hetarylcarbonyl) via a carbonyl group (-CO-) or (hetarylsulfonyl) via a sulfonyl group (-SO<sub>2</sub>-), for example

15 20 - 5-membered heteroaryl, containing one to three nitrogen atoms: 5-membered heteroaryl groups which, beside carbon atoms, can contain one to three nitrogen atoms as ring members, for example 2-pyrrolyl, 3-pyrrolyl, 3-pyrazolyl, 4-pyrazolyl, 5-pyrazolyl, 2-imidazolyl, 4-imidazolyl, 25 1,2,4-triazol-3-yl and 1,3,4-triazol-2-yl;

- 5-membered heteroaryl, containing one to four nitrogen atoms or one to three nitrogen atoms and one sulfur or oxygen atom or one oxygen or one sulfur atom: 5-membered heteroaryl

30 35 40 45 groups which, beside carbon atoms, can contain one to four nitrogen atoms or one to three nitrogen atoms and one sulfur or oxygen atom or one oxygen or sulfur atom as ring members, for example 2-furyl, 3-furyl, 2-thienyl, 3-thienyl, 2-pyrrolyl, 3-pyrrolyl, 3-isoxazolyl, 4-isoxazolyl, 5-isoxazolyl, 3-isothiazolyl, 4-isothiazolyl, 5-isothiazolyl, 3-pyrazolyl, 4-pyrazolyl, 5-pyrazolyl, 2-oxazolyl, 4-oxazolyl, 5-oxazolyl, 2-thiazolyl, 4-thiazolyl, 5-thiazolyl, 2-imidazolyl, 4-imidazolyl, 1,2,4-oxadiazol-3-yl, 1,2,4-oxadiazol-5-yl, 1,2,4-thiadiazol-3-yl, 1,2,4-thiadiazol-5-yl, 1,2,4-triazol-3-yl, 1,3,4-oxadiazol-2-yl, 1,3,4-thiadiazol-2-yl, 1,3,4-triazol-2-yl;

- benzo-fused 5-membered heteroaryl, containing one to three nitrogen atoms or one nitrogen atom and/or one oxygen or sulfur atom: 5-membered heteroaryl groups which, beside carbon atoms, can contain one to four nitrogen atoms or one

to three nitrogen atoms and one sulfur or oxygen atom or one oxygen or one sulfur atom as ring members, and in which two adjacent carbon ring members or one nitrogen and one adjacent carbon ring member may be bridged by a buta-1,3-dien-1,4-diyl group;

- 5-membered heteroaryl bonded via nitrogen and containing one to four nitrogen atoms, or benzo-fused 5-membered heteroaryl, bonded via nitrogen and containing one to three nitrogen atoms: 5-membered heteroaryl groups which, beside carbon atoms, can contain one to four nitrogen atoms and one to three nitrogen atoms, respectively, as ring members, and in which two adjacent carbon ring members or one nitrogen and one adjacent carbon ring member can be bridged by a buta-1,3-dien-1,4-diyl group, these rings being attached to the skeleton via one of the nitrogen ring members;

- 6-membered heteroaryl containing one to three and one to four nitrogen atoms, respectively: 6-membered heteroaryl groups which, beside carbon atoms, can contain one to three and one to four nitrogen atoms, respectively, as ring members, for example 2-pyridinyl, 3-pyridinyl, 4-pyridinyl, 3-pyridazinyl, 4-pyridazinyl, 2-pyrimidinyl, 4-pyrimidinyl, 5-pyrimidinyl, 2-pyrazinyl, 1,3,5-triazin-2-yl, 1,2,4-triazin-3-yl and 1,2,4,5-tetrazin-3-yl;

- benzo-fused 6-membered heteroaryl containing one to four nitrogen atoms: 6-membered heteroaryl groups in which two adjacent carbon ring members can be bridged by a buta-1,3-dien-1,4-diyl group, for example quinoline, isoquinoline, quinazoline and quinoxaline,

and the corresponding oxy, thio, carbonyl or sulfonyl groups.

35 Hetarylarnino: aromatic mono- or polycyclic radicals which, beside carbon ring members, can additionally contain one to four nitrogen atoms or one to three nitrogen atoms and one oxygen or one sulfur atom and which are attached to the skeleton via a nitrogen atom.

40 The specification "partially or fully halogenated" is meant to express that some or all of the hydrogen atoms in the groups thus characterized may be replaced by identical or different halogen atoms as mentioned above.

45

With respect to their biological activity, preference is given to compounds of the formula I in which m is 0.

Likewise, preference is given to compounds of the formula I in 5 which R<sup>1</sup> is methyl.

Besides, preference is given to compounds I in which R<sup>3</sup> is hydrogen, cyano, cyclopropyl, methyl, ethyl, 1-methylethyl or CF<sub>3</sub>.

10 Moreover, preference is given to compounds I in which R<sup>3</sup> is methyl.

Besides, preference is given to compounds I in which R<sup>3</sup> is cyano.

15 Furthermore, preference is given to compounds I in which R<sup>3</sup> is cyclopropyl.

Additionally, preference is given to compounds I in which R<sup>3</sup> is CF<sub>3</sub>.

20 Additionally, preference is given to compounds I in which R<sup>5</sup> is hydrogen, cyclopropyl, methyl, ethyl, isopropyl, unsubstituted or substituted aryl or hetaryl.

25 Moreover, preference is given to compounds I in which R<sup>5</sup> is methyl.

Additionally, preference is given to compounds I in which R<sup>5</sup> is ethyl.

30 Moreover, preference is given to compounds I in which R<sup>5</sup> is isopropyl.

Moreover, preference is given to compounds I in which R<sup>5</sup> is 35 cyclopropyl.

Moreover, preference is given to compounds I in which R<sup>5</sup> is CF<sub>3</sub>.

Additionally, preference is given to compounds I in which R<sup>5</sup> is 40 unsubstituted or substituted aryl or hetaryl.

Additionally, preference is given to compounds I in which R<sup>5</sup> is unsubstituted or substituted pyridyl, pyrimidyl, pyrazinyl, pyridazinyl or triazinyl.

Additionally, preference is given to compounds I in which R<sup>5</sup> is unsubstituted or substituted furyl, thienyl or pyrrolyl.

Additionally, preference is given to compounds I in which R<sup>5</sup> is 5 unsubstituted or substituted oxazolyl, thiazolyl, isoxazolyl, isothiazolyl, pyrazolyl or imidazolyl.

Additionally, preference is given to compounds I in which R<sup>5</sup> is 10 unsubstituted or substituted oxadiazolyl [sic], thiadiazolyl or triazolyl.

Moreover, preference is given to compounds I in which R<sup>5</sup> is phenyl which is unsubstituted or carries one or two of the following groups: nitro, cyano, hydroxyl, amino, aminocarbonyl,

15 aminothiocarbonyl, halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-haloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-haloalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino, di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylaminocarbonyl or di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylaminocarbonyl.

20 Moreover, preference is given to compounds I in which R<sup>4</sup> is hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkynyl, allyl, arylalkyl, hetarylalkyl, aryloxyalkyl, hetaryloxyalkyl, aryl or hetaryl.

25 Additionally, preference is given to compounds I in which R<sup>4</sup> is C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl.

Further preferred compounds I are disclosed in WO 97/15,552.

30 The compounds I which are contained in the mixtures according to the invention have excellent activity against a broad range of phytopathogenic fungi, in particular against fungi from the classes of the Ascomycetes, Deuteromycetes, Phycomycetes and Basidiomycetes.

35 They are especially important for controlling a large number of fungi in a variety of crop plants, such as cotton, vegetable species (for example cucumbers, beans, tomatoes, potatoes and cucurbits), barley, grass, oats, bananas, coffee, maize, fruit 40 species, rice, rye, soya, grapevine, wheat, ornamentals, sugar cane, and a variety of seeds.

They are particularly suitable for controlling the following phytopathogenic fungi: Erysiphe graminis (powdery mildew) in 45 cereals, Erysiphe cichoracearum and Sphaerotheca fuliginea in cucurbits, Podosphaera leucotricha in apples, Uncinula necator in grapevines, Puccinia species in cereals, Rhizoctonia species in

cotton, rice and lawns, *Ustilago* species in cereals and sugar cane, *Venturia inaequalis* (scab) in apples, *Helminthosporium* species in cereals and rice, *Septoria nodorum* in wheat, *Botrytis cinera* [sic] (gray mold) in strawberries, vegetables, ornamentals and grapevines, *Cercospora arachidicola* in groundnuts, *Pseudocercospora herpotrichoides* in wheat and barley, *Pyricularia oryzae* in rice and lawns, *Phytophthora infestans* in potatoes and tomatoes, *Plasmopara viticola* in grapevines, *Pseudoperonospora* species in hops and cucumbers, *Alternaria* species in vegetables and fruit, *Mycosphaerella* species in bananas and *Fusarium* and *Verticillium* species.

The compounds of the formulae II to IX [sic] are used for controlling animal pests from the class of the insects, arachnids and nematodes. They can be employed in crop protection and in the hygiene, stored-product and veterinary sector for controlling animal pests. In particular, they are suitable for controlling the following animal pests:

- 20 • insects from the order of the lepidopterans (Lepidoptera), e.g. *Agrotis ypsilon*, *Agrotis segetum*, *Alabama argillacea*, *Anticarsia gemmatalis*, *Argyresthia conjugella*, *Autographa gamma*, *Bupalus piniarius*, *Cacoecia murinana*, *Capua reticulana*, *Cheimatobia brumata*, *Choristoneura fumiferana*, *Choristoneura occidentalis*, *Cirphis unipuncta*, *Cydia pomonella*, *Dendrolimus pini*, *Diaphania nitidalis*, *Diatraea grandiosella*, *Earias insulana*, *Elasmopalpus lignosellus*, *Eupoecilia ambiguella*, *Evetria bouliana*, *Feltia subterranea*, *Galleria mellonella*, *Grapholita funebrana*, *Grapholita molesta*, *Heliothis armigera*, *Heliothis virescens*, *Heliothis zea*, *Hellula undalis*, *Hibernia defoliaria*, *Hyphantria cunea*, *Hyponomeuta malinellus*, *Keiferia lycopersicella*, *Lambdina fiscellaria*, *Laphygma exigua*, *Leucoptera coffeella*, *Leucoptera scitella*, *Lithocletis blancardella*, *Lobesia botrana*, *Loxostege sticticalis*, *Lymantria dispar*, *Lymantria monacha*, *Lyonetia clerkella*, *Malacosoma neustria*, *Mamestra brassicae*, *Orgyia pseudotsugata*, *Ostrinia nubilalis*, *Panolis flammea*, *Pectinophora gossypiella*, *Peridroma saucia*, *Phalera bucephala*, *Phthorimaea operculella*, *Phylloconistis citrella*, *Pieris brassicae*, *Plathypena scabra*, *Plutella xylostella*, *Pseudoplusia includens*, *Rhyacionia frustrana*, *Scrobipalpula absoluta*, *Sitotroga cerealella*, *Sparganothis pilleriana*, *Spodoptera frugiperda*, *Spodoptera littoralis*, *Spodoptera litura*, *Thaumatopoea pityocampa*, *Tortrix viridana*, *Trichoplusia ni* and *Zeiraphera canadensis*,
- 45 • beetles (Coleoptera), e.g. *Agrilus sinuatus*, *Agriotes lineatus*, *Agriotes obscurus*, *Amphimallus solstitialis*, *Anisandrus dispar*,

*Anthonomus grandis*, *Anthonomus pomorum*, *Atomaria linearis*,  
*Blastophagus piniperda*, *Blitophaga undata*, *Bruchus rufimanus*,  
*Bruchus pisorum*, *Bruchus lentis*, *Byctiscus betulae*, *Cassida*  
*nebulosa*, *Cerotoma trifurcata*, *Ceuthorrhynchus assimilis*,  
5   *Ceuthorrhynchus napi*, *Chaetocnema tibialis*, *Conoderus*  
*vespertinus*, *Crioceris asparagi*, *Diabrotica longicornis*,  
*Diabrotica 12-punctata*, *Diabrotica virgifera*, *Epilachna*  
*varivestis*, *Epitrix hirtipennis*, *Eutinobothrus brasiliensis*,  
*Hylobius abietis*, *Hypera brunneipennis*, *Hypera postica*, *Ips*  
10   *typographus*, *Lema bilineata*, *Lema melanopus*, *Leptinotarsa*  
*decemlineata*, *Limonius californicus*, *Lissorhoptrus oryzophilus*,  
*Melanotus communis*, *Meligethes aeneus*, *Melolontha hippocastani*,  
*Melolontha melolontha*, *Oulema oryzae*, *Ortiorrhynchus* [sic]  
*sulcatus*, *Otiorrhynchus ovatus*, *Phaedon cochleariae*,  
15   *Phyllotreta chrysocephala*, *Phyllophaga* sp., *Phyllopertha*  
*horticola*, *Phyllotreta nemorum*, *Phyllotreta striolata*, *Popillia*  
*japonica*, *Sitona lineatus* and *Sitophilus granaria*,  
  
 • *dipterans* (Diptera), e.g. *Aedes aegypti*, *Aedes vexans*,  
20   *Anastrepha ludens*, *Anopheles maculipennis*, *Ceratitis capitata*,  
*Chrysomya bezziana*, *Chrysomya hominivorax*, *Chrysomya*  
*macellaria*, *Contarinia sorghicola*, *Cordylobia anthropophaga*,  
*Culex pipiens*, *Dacus cucurbitae*, *Dacus oleae*, *Dasineura*  
*brassicae*, *Fannia canicularis*, *Gasterophilus intestinalis*,  
25   *Glossina morsitans*, *Haematobia irritans*, *Haplodiplosis*  
*equestris*, *Hylemyia platura*, *Hypoderma lineata*, *Liriomyza*  
*sativae*, *Liriomyza trifolii*, *Lucilia caprina* [sic], *Lucilia*  
*cuprina*, *Lucilia sericata*, *Lycoria pectoralis*, *Mayetiola*  
*destructor*, *Musca domestica*, *Muscina stabulans*, *Oestrus ovis*,  
30   *Oscinella frit*, *Pegomya hysocyami*, *Phorbia antiqua*, *Phorbia*  
*brassicae*, *Phorbia coarctata*, *Rhagoletis cerasi*, *Rhagoletis*  
*pomonella*, *Tabanus bovinus*, *Tipula oleracea* and *Tipula*  
*paludosa*,  
 • *thrips* (Thysanoptera), e.g. *Frankliniella fusca*, *Frankliniella*  
35   *occidentalis*, *Frankliniella tritici*, *Scirtothrips citri*, *Thrips*  
*oryzae*, *Thrips palmi* and *Thrips tabaci*,  
  
 • *hymenopterans* (Hymenoptera), e.g. *Athalia rosae*, *Atta*  
*cephalotes*, *Atta sexdens*, *Atta texana*, *Hoplocampa minuta*,  
40   *Hoplocampa testudinea*, *Monomorium pharaonis*, *Solenopsis*  
*geminata* and *Solenopsis invicta*,  
  
 • *heteropterans* (Heteroptera), e.g. *Acrosternum hilare*, *Blissus*  
*leucopterus*, *Cyrtopeltis notatus*, *Dysdercus cingulatus*,  
45   *Dysdercus intermedius*, *Eurygaster integriceps*, *Euschistus*  
*impictiventris*, *Leptoglossus phyllopus*, *Lygus lineolaris*, *Lygus*

*pratensis*, *Nezara viridula*, *Piesma quadrata*, *Solubea insularis* and *Thyanta perditor*,

- homopterans (Homoptera), e.g. *Acyrtosiphon onobrychis*, *Adelges laricis*, *Aphidula nasturtii*, *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Aphis sambuci*, *Brachycaudus cardui*, *Brevicoryne brassicae*, *Cerosiphaga gossypii*, *Dreyfusia nordmanniana*, *Dreyfusia piceae*, *Dysaphis radicola*, *Dysaulacorthum pseudosolani*, *Empoasca fabae*, *Macrosiphum avenae*, *Macrosiphum euphorbiae*, *Macrosiphon rosae*,
- 5 10 15 • *Megoura viciae*, *Metopolophium dirhodum*, *Myzodes persicae*, *Myzus cerasi*, *Nilaparvata lugens*, *Pemphigus bursarius*, *Perkinsiella saccharicida*, *Phorodon humuli*, *Psylla mali*, *Psylla piri*, *Rhopalomyzus ascalonicus*, *Rhopalosiphum maidis*, *Sappaphis mala*, *Sappaphis mali*, *Schizaphis graminum*, *Schizoneura lanuginosa*, *Trialeurodes vaporariorum* and *Viteus vitifolii*,
- termites (Isoptera), e.g. *Calotermes flavidicollis*, *Leucotermes flavipes*, *Reticulitermes lucifugus* und *Termes natalensis*,
- 20 25 • orthopterans (Orthoptera), e.g. *Acheta domesticus*, *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Forficula auricularia*, *Gryllotalpa gryllotalpa*, *Locusta migratoria*, *Melanoplus bivittatus*, *Melanoplus femur-rubrum*, *Melanoplus mexicanus*, *Melanoplus sanguinipes*, *Melanoplus spretus*, *Nomadacris septemfasciata*, *Periplaneta americana*, *Schistocerca americana*, *Schistocerca peregrina*, *Stauronotus maroccanus* and *Tachycines asynamorus*,
- 30 35 40 • Arachnoidea, such as arachnids (Acarina), e.g. *Amblyomma americanum*, *Amblyomma variegatum*, *Argas persicus*, *Boophilus annulatus*, *Boophilus decoloratus*, *Boophilus microplus*, *Brevipalpus phoenicis*, *Bryobia praetiosa*, *Dermacentor silvarum*, *Eotetranychus carpini*, *Eriophyes sheldoni*, *Hyalomma truncatum*, *Ixodes ricinus*, *Ixodes rubicundus*, *Ornithodoros moubata*, *Otobius megnini*, *Paratetranychus pilosus*, *Dermanyssus gallinae*, *Phyllocoptes oleivora*, *Polyphagotarsonemus latus*, *Psoroptes ovis*, *Rhipicephalus appendiculatus*, *Rhipicephalus evertsi*, *Sarcoptes scabiei*, *Tetranychus cinnabarinus*, *Tetranychus kanzawai*, *Tetranychus pacificus*, *Tetranychus telarius* and *Tetranychus urticae*,
- nematodes such as root knot nematodes, e.g. *Meloidogyne hapla*, *Meloidogyne incognita*, *Meloidogyne javanica*, cyst-forming nematodes, e.g. *Globodera rostochiensis*, *Heterodera avenae*, *Heterodera glycines*, *Heterodera schachtii*, *Heterodera trifolii*, 45 stem eelworms and foliar nematodes, e.g. *Belonolaimus longicaudatus*, *Ditylenchus destructor*, *Ditylenchus dipsaci*, *Helicotylenchus multicinctus*, *Longidorus elongatus*, *Radopholus*

similis, Rotylenchus robustus, Trichodorus primitivus, Tylenchorhynchus claytoni, Tylenchorhynchus dubius, Pratylenchus neglectus, Pratylenchus penetrans, Pratylenchus curvitatus and Pratylenchus goodeyi.

5

The application rate of active ingredient for controlling animal pests is under field conditions usually from 0.01 to 2.0, preferably 0.02 to 1.0, kg/ha.

10 The mixtures according to the invention are particularly preferably utilizable for controlling plant diseases and harmful insects in rice.

15 The compounds I and at least one of the compounds II to XI can be applied simultaneously, either together or separately, or in succession, the sequence, in the case of separate application, generally not having any effect on the control results.

20 Depending on the nature of the desired effect, the application rates of the mixtures according to the invention are, in particular in agricultural crops, from 0.01 to 8 kg/ha, preferably from 0.1 to 5 kg/ha, in particular from 0.5 to 3.0 kg/ha.

25 In the case of the compounds I, the application rates are from 0.01 to 2.5 kg/ha, preferably from 0.05 to 2.5 kg/ha, in particular from 0.1 to 1.0 kg/ha.

30 For seed treatment, the application rates of the mixture are generally from 0.001 to 250 g/kg of seed, preferably 0.01 to 100 g/kg, in particular 0.01 to 50 g/kg.

35 If phytopathogenic harmful fungi are to be controlled, the separate or joint application of the compounds I and at least one of the compounds II to XI or of the mixtures of the compounds I and at least one of the compounds II to IX [sic] is effected by spraying or dusting the seeds, the plants or the soils before or after sowing the plants, or before or after plant emergence.

40 The mixtures according to the invention can be formulated for example in the form of ready-to-spray solutions, powders and suspensions or in the form of highly concentrated aqueous, oily or other suspensions, dispersions, emulsions, oil dispersions, pastes, dusts, materials for broadcasting or granules, and 45 applied by spraying, atomizing, dusting, broadcasting or watering. The use form depends on the intended purpose; in any case, it should ensure as fine and uniform a distribution as

possible of the mixture according to the invention.

The formulations are prepared in a known manner, for example by expanding the active ingredient with solvents and/or carriers, if 5 desired by use of emulsifiers and dispersants. If the diluent used is water, it is also possible to use other organic solvents as auxiliary solvents. Suitable auxiliaries are essentially: solvents, such as aromatics (for example xylene), chlorinated aromatics (for example chlorobenzenes), paraffins (for example 10 mineral oil fractions), alcohols (for example methanol, butanol), ketones (for example cyclohexanone), amines (for example ethanolamine, dimethylformamide) and water; carriers, such as natural ground minerals (for example kaolins, clays, talc, chalk) and ground synthetic minerals (for example finely divided silica, 15 silicates); emulsifiers, such as nonionic and anionic emulsifiers (for example polyoxyethylene fatty alcohol ethers, alkylsulfonates and arylsulfonates), and dispersants, such as lignosulfite waste liquors and methylcellulose.

20 Suitable surfactants are the alkali metal salts, alkaline earth metal salts and ammonium salts of aromatic sulfonic acids, e.g. ligno-, phenol-, naphthalene- and dibutylnaphthalenesulfonic acid, and of fatty acids, alkyl- and alkylarylsulfonates, alkyl, lauryl ether and fatty alcohol sulfates, and salts of sulfated 25 hexa-, hepta- and octadecanols, or of fatty alcohol glycol ethers, condensates of sulfonated naphthalene and its derivatives with formaldehyde, condensates of naphthalene or of the naphthalenesulfonic acids with phenol and formaldehyde, polyoxyethylene octylphenol ether, ethoxylated isooctyl-, octyl- 30 or nonylphenol, alkylphenol or tributylphenyl polyglycol ethers, alkylaryl polyether alcohols, isotridecyl alcohol, fatty alcohol ethylene oxide condensates, ethoxylated castor oil, polyoxyethylene alkyl ethers or polyoxypropylene [sic], lauryl alcohol polyglycol ether acetate, sorbitol esters, lignosulfite 35 waste liquors or methylcellulose.

Powders, materials for broadcasting and dusts can be prepared by mixing or jointly grinding the compounds I and at least one of the compounds II to XI or the mixture of the compounds I and at 40 least one of the compounds II to XI with a solid carrier.

Granules (e.g. coated granules, impregnated granules or homogeneous granules) are usually prepared by binding the active ingredient, or active ingredients, to a solid carrier.

45

Fillers or solid carriers are, for example, mineral earths, such as silica gel, silicic acids, silica gels [sic], silicates, talc,

kaolin, limestone, lime, chalk, bole, loess, clay, dolomite, diatomaceous earth, calcium sulfate, magnesium sulfate, magnesium oxide, ground synthetic materials, and fertilizers, such as ammonium sulfate, ammonium phosphate, ammonium nitrate, ureas, 5 and products of vegetable origin, such as cereal meal, tree bark meal, wood meal and nutshell meal, cellulose powders or other solid carriers.

The formulations generally comprise 0.1 to 95% by weight, 10 preferably 0.5 to 90% by weight, of one of the compounds I and at least one of the compounds II to XI or of the mixture of the compounds I and at least one of the compounds II to XI. The active ingredients are employed in a purity of from 90% to 100%, preferably 95% to 100% (according to NMR or HPLC spectrum [sic]).

15 The compounds I and at least one of the compounds II to XI, the mixtures or the corresponding formulations are applied by treating the harmful fungi, their habitat or the plants, seeds, soils, areas, materials or spaces to be kept free from them with 20 a fungicidally effective amount of the mixture, or of the compounds I and at least one of the compounds II to XI in the case of separate application.

Application can be effected before or after attack by the harmful 25 fungi.

Examples of such preparations comprising the active ingredients are:

30 I. A solution of 90 parts by weight of the active ingredients and 10 parts by weight of N-methylpyrrolidone; this solution is suitable for use in the form of microdrops;

II. A mixture of 20 parts by weight of the active ingredients, 80 parts by weight of xylene, 10 parts by weight of the 35 adduct of 8 to 10 mol of ethylene oxide and 1 mol of oleic acid N-monoethanolamide, 5 parts by weight of the calcium salt of dodecylbenzenesulfonic acid, 5 parts by weight of the adduct of 40 mol of ethylene oxide and 1 mol of castor oil; a dispersion is obtained by finely distributing the 40 solution in water;

III. An aqueous dispersion of 20 parts by weight of the active ingredients, 40 parts by weight of cyclohexanone, 30 parts by weight of isobutanol, 20 parts by weight of the adduct of 40 mol of ethylene oxide and 1 mol of castor oil;

45 IV. An aqueous dispersion of 20 parts by weight of the active ingredients, 25 parts by weight of cyclohexanol, 65 parts by weight of a mineral oil fraction of boiling point 210 to

280°C, and 10 parts by weight of the adduct of 40 mol of ethylene oxide and 1 mol of castor oil;

V. A mixture, ground in a hammer mill, of 80 parts by weight of the active ingredients, 3 parts by weight of the sodium salt of diisobutylnaphthalene-1-sulfonic acid, 10 parts by weight of the sodium salt of a lignosulfonic acid from a sulfite waste liquor and 7 parts by weight of pulverulent silica gel; a spray mixture is obtained by finely distributing the mixture in water;

10 VI. An intimate mixture of 3 parts by weight of the active ingredients and 97 parts by weight of finely divided kaolin; this dust comprises 3% by weight of active ingredient;

VII. An intimate mixture of 30 parts by weight of the active ingredients, 92 parts by weight of pulverulent silica gel and 8 parts by weight of paraffin oil which had been sprayed onto the surface of this silica gel; this formulation imparts good adhesion to the active ingredient;

15 VIII. A stable aqueous dispersion of 40 parts by weight of the active ingredients, 10 parts by weight of the sodium salt of a phenolsulfonic acid/urea/formaldehyde condensate, 2 parts by weight of silica gel and 48 parts by weight of water; this dispersion may be diluted further;

20 IX. A stable oily dispersion of 20 parts by weight of the active ingredients, 2 parts by weight of the calcium salt of dodecylbenzenesulfonic acid, 8 parts by weight of fatty alcohol polyglycol ether, 20 parts by weight of the sodium salt of a phenolsulfonic acid/urea/formaldehyde condensate and 88 parts by weight of a paraffinic mineral oil.

30

The synergistic activity of the mixtures according to the invention can be demonstrated by the following experiments:

The active ingredients, separately or together, are formulated as 35 a 10% emulsion in a mixture of 63% by weight of cyclohexanone and 27% by weight of emulsifier, and correspondingly diluted with water to the desired concentration.

Evaluation is carried out by determining the infected leaf areas 40 in percent. These percentages are converted into efficacies. The efficacy (W) is calculated as follows using Abbot's formula:

$$W = (1 - \alpha) \cdot 100 / \beta$$

45  $\alpha$  corresponds to the fungal infection of the treated plants in % and

β corresponds to the fungal infection of the untreated (control) plants in %

An efficacy of 0 means that the infection level of the treated plants corresponds to that of the untreated control plants; an efficacy of 100 means that the treated plants were not infected.

The expected efficacies of the mixtures of the active ingredients were determined using Colby's formula [R.S. Colby, Weeds 15, 10 20-22 (1967)] and compared with the observed efficacies.

$$\text{Colby's formula: } E = x + y - \frac{xy}{100}$$

E is the expected efficacy, expressed in % of the untreated control, when using the mixture of the active ingredients A and B at the concentrations a and b  
 15 x is the efficacy, expressed in % of the untreated control, when using active ingredient A at the concentration a  
 y is the efficacy, expressed in % of the untreated control,  
 20 when using active ingredient B at the concentration b

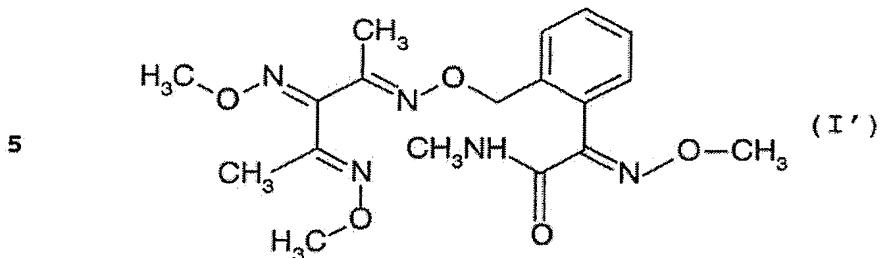
Use Example 1 - Activity against Pyricularia oryzae (protective)

Leaves of potted rice seedlings c.v. "Tai-Nong 67" were sprayed to runoff point with an aqueous preparation of active ingredient which had been prepared from a stock solution comprising 10% of active ingredient, 63% of cyclohexanone and 27% of emulsifier. The following day, the plants were inoculated with an aqueous spore suspension of Pyricularia oryzae. The test plants were subsequently placed in climatized chambers at 22-24°C and 95-99% relative atmospheric humidity for 6 days. The extent of the development of the disease on the leaves was then determined visually.

35 The visually determined values for the percentage of diseased leaf area were converted into efficacies as percent of the untreated control. An efficacy of 0 means the same disease level as in the untreated control, an efficacy of 100 means 0% disease. The expected efficacies for active ingredient combinations were 40 determined using Colby's formula (Colby, S. R.: "Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combinations", Weeds 15, pp. 20-22, 1967) and compared with the observed efficacies.

45 As component a), use was made of the following compound I':

23



10

The test results are shown in Tables 1 and 2 below:

Table 1:

15	Ex.	Active ingredient	Conc. in ppm	Efficacy in % of the untreated control
1C	None		(100% diseased)	0
20	2C	Compound I'	2.0	20
			0.5	0
25	3C	Compound II	2.0	0
			0.5	0
30	4C	Compound V	2.0	0
			0.5	0

Table 2:

30	Ex.	Mixture according to the invention (conc. in ppm)	Observed efficacy	Calculated efficacy *)
5	5	2 ppm I' + 2 ppm II	50 %	20 %
6	6	0.5 ppm I' + 0.5 ppm II	30 %	10 %
7	7	2 ppm I' + 2 ppm V	40 %	20 %
8	8	0.5 ppm I' + 0.5 ppm V	25 %	10 %

35 \*) calculated using Colby's formula

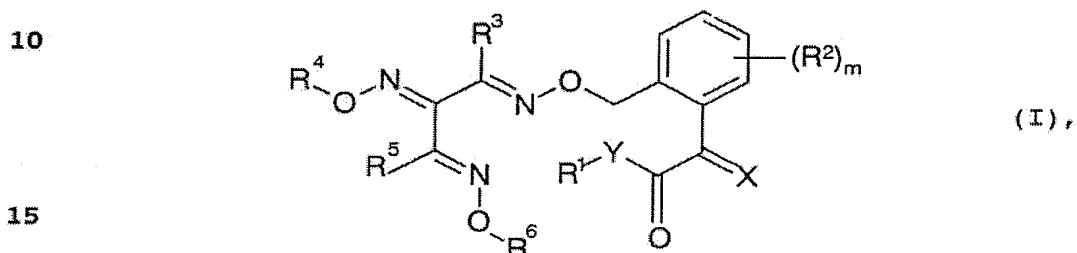
The test results show that for all mixing ratios, the observed efficacy is higher than the efficacy which had been calculated beforehand using Colby's formula.

40

We claim:

1. A mixture for crop protection, comprising as active  
5 components

a) phenylacetic acid derivatives of the formula I



in which the substituents and the index have the following meaning:

20 X NOCH<sub>3</sub>, CHOCH<sub>3</sub> or CHCH<sub>3</sub>;

Y is oxygen or NR;

25 R<sup>1</sup>, R independently of one another are each hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl;

R<sup>2</sup> is cyano, nitro, trifluoromethyl, halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy;

30 m is 0, 1 or 2, where the radicals R<sup>2</sup> may be different if m is 2;

R<sup>3</sup> is hydrogen, cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-haloalkyl or C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-cycloalkyl;

R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup> independently of one another are each hydrogen, are C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-alkynyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkylcarbonyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-alkenylcarbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-alkynylcarbonyl or C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkylsulfonyl, where these radicals may be partially or fully halogenated or may carry one to three of the following groups: cyano, nitro, hydroxyl, mercapto, amino, carboxyl, aminocarbonyl, aminothiocarbonyl, halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-haloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylsulfonyl,

## 25

$C_1-C_6$ -alkylsulfoxyl,  $C_1-C_6$ -alkoxy,  $C_1-C_6$ -haloalkoxy,  
 $C_1-C_6$ -alkoxycarbonyl,  $C_1-C_6$ -alkylthio,  $C_1-C_6$ -alkylamino,  
di- $C_1-C_6$ -alkylamino,  
 $C_1-C_6$ -alkylaminocarbonyl, di- $C_1-C_6$ -alkylaminocarbonyl,  
5  $C_1-C_6$ -alkylaminothiocarbonyl,  
di- $C_1-C_6$ -alkylaminothiocarbonyl,  $C_2-C_6$ -alkenyl,  
 $C_2-C_6$ -alkenyloxy,  $C_3-C_6$ -cycloalkyl,  $C_3-C_6$ -cycloalkyloxy,  
heterocyclyl, heterocyclxy, benzyl, benzyloxy, aryl,  
10 aryloxy, arylthio, hetaryl, hetaryloxy and hetarylthio,  
where the cyclic groups for their part may be partially  
or fully halogenated or may carry one to three of the  
following groups: cyano, nitro, hydroxyl, mercapto,  
amino, carboxyl, aminocarbonyl, aminothiocarbonyl,  
halogen,  $C_1-C_6$ -alkyl,  $C_1-C_6$ -haloalkyl,  
15  $C_1-C_6$ -alkylsulfonyl,  $C_1-C_6$ -alkylsulfoxyl,  
 $C_3-C_6$ -cycloalkyl,  $C_1-C_6$ -alkoxy,  $C_1-C_6$ -haloalkoxy,  
 $C_1-C_6$ -alkyloxycarbonyl,  $C_1-C_6$ -alkylthio,  
 $C_1-C_6$ -alkylamino, di- $C_1-C_6$ -alkylamino,  
 $C_1-C_6$ -alkylaminocarbonyl, di- $C_1-C_6$ -alkylaminocarbonyl,  
20  $C_1-C_6$ -alkylaminothiocarbonyl,  
di- $C_1-C_6$ -alkylaminothiocarbonyl,  $C_2-C_6$ -alkenyl,  
 $C_2-C_6$ -alkenyloxy, benzyl, benzyloxy, aryl, aryloxy,  
arylthio, hetaryl, hetaryloxy, hetarylthio or  
 $C(=NOR^7)-A_n-R^8$ ;  
25

are aryl, arylcarbonyl, arylsulfonyl, hetaryl, hetarylcarbonyl or hetarylsulfonyl, where these radicals may  
be partially or fully halogenated or may carry one to  
30 three of the following groups: cyano, nitro, hydroxyl,  
mercapto, amino, carboxyl, aminocarbonyl, aminothiocarbonyl, halogen,  $C_1-C_6$ -alkyl,  $C_1-C_6$ -haloalkyl,  
 $C_1-C_6$ -alkylcarbonyl,  $C_1-C_6$ -alkylsulfonyl,  
 $C_1-C_6$ -alkylsulfoxyl,  $C_3-C_6$ -cycloalkyl,  $C_1-C_6$ -alkoxy,  
35  $C_1-C_6$ -haloalkoxy,  $C_1-C_6$ -alkyloxycarbonyl,  
 $C_1-C_6$ -alkylthio,  $C_1-C_6$ -alkylamino, di- $C_1-C_6$ -alkylamino,  
 $C_1-C_6$ -alkylaminocarbonyl, di- $C_1-C_6$ -alkylaminocarbonyl,  
 $C_1-C_6$ -alkylaminothiocarbonyl,  
di- $C_1-C_6$ -alkylaminothiocarbonyl,  $C_2-C_6$ -alkenyl,  
40  $C_2-C_6$ -alkenyloxy, benzyl, benzyloxy, aryl, aryloxy,  
hetaryl, hetaryloxy or  $C(=NOR^7)-A_n-R^8$ ;

$R^5$  is hydrogen,

45 is  $C_1-C_6$ -alkyl,  $C_2-C_6$ -alkenyl,  $C_2-C_6$ -alkynyl, where the  
hydrocarbon radicals of these groups may be partially  
or fully halogenated or may carry one to three of the  
following radicals: cyano, nitro, hydroxyl, mercapto,

amino, carboxyl, aminocarbonyl, aminothiocarbonyl,  
 halogen,  $C_1$ - $C_6$ -alkylaminocarbonyl,  
 di- $C_1$ - $C_6$ -alkylaminocarbonyl,  
 $C_1$ - $C_6$ -alkylaminothiocarbonyl,  
 5 di- $C_1$ - $C_6$ -alkylaminothiocarbonyl,  $C_1$ - $C_6$ -alkylsulfonyl,  
 $C_1$ - $C_6$ -alkylsulfoxy,  $C_1$ - $C_6$ -alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -haloalkoxy,  
 $C_1$ - $C_6$ -alkoxycarbonyl,  $C_1$ - $C_6$ -alkylthio,  $C_1$ - $C_6$ -alkylamino,  
 di- $C_1$ - $C_6$ -alkylamino,  $C_2$ - $C_6$ -alkenyloxy,  $C_3$ - $C_6$ -cycloalkyl,  
 $C_3$ - $C_6$ -cycloalkyloxy, heterocyclyl, heterocyclxyloxy,  
 10 aryl, aryloxy, aryl- $C_1$ - $C_4$ -alkoxy, arylthio,  
 aryl- $C_1$ - $C_4$ -alkylthio, hetaryl, hetaryloxy,  
 hetaryl- $C_1$ - $C_4$ -alkoxy, hetarylthio,  
 hetaryl- $C_1$ - $C_4$ -alkylthio, where the cyclic radicals for  
 15 their part may be partially or fully halogenated and/or  
 may carry one to three of the following groups: cyano,  
 nitro, hydroxyl, mercapto, amino, carboxyl,  
 aminocarbonyl, aminothiocarbonyl,  $C_1$ - $C_6$ -alkyl,  
 $C_1$ - $C_6$ -haloalkyl,  $C_1$ - $C_6$ -alkylsulfonyl,  
 20  $C_1$ - $C_6$ -alkylsulfoxy,  $C_3$ - $C_6$ -cycloalkyl [sic],  
 $C_1$ - $C_6$ -alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -haloalkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -alkoxycarbonyl,  
 $C_1$ - $C_6$ -alkylthio,  $C_1$ - $C_6$ -alkylamino, di- $C_1$ - $C_6$ -alkylamino,  
 $C_1$ - $C_6$ -alkylaminocarbonyl, di- $C_1$ - $C_6$ -alkylaminocarbonyl,  
 $C_1$ - $C_6$ -alkylaminothiocarbonyl,  
 25 di- $C_1$ - $C_6$ -alkylaminothiocarbonyl,  $C_2$ - $C_6$ -alkenyl,  
 $C_2$ - $C_6$ -alkenyloxy, benzyl, benzyloxy, aryl, aryloxy,  
 arylthio, hetaryl, hetaryloxy, hetarylthio and  
 $C(=NOR^7)-A_n-R^8$ ;  
 30 is  $C_3$ - $C_6$ -cycloalkyl,  $C_3$ - $C_6$ -cycloalkenyl, heterocyclyl,  
 aryl, hetaryl, where the cyclic radicals may be  
 partially or fully halogenated or may carry one to  
 three of the following groups: cyano, nitro, hydroxyl,  
 mercapto, amino, carboxyl, aminocarbonyl,  
 aminothiocarbonyl, halogen,  $C_1$ - $C_6$ -alkyl,  
 35  $C_1$ - $C_6$ -haloalkyl,  $C_1$ - $C_6$ -alkylsulfonyl,  
 $C_1$ - $C_6$ -alkylsulfoxy,  $C_3$ - $C_6$ -cycloalkyl,  $C_1$ - $C_6$ -alkoxy,  
 $C_1$ - $C_6$ -haloalkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -alkoxycarbonyl,  $C_1$ - $C_6$ -alkylthio,  
 $C_1$ - $C_6$ -alkylamino, di- $C_1$ - $C_6$ -alkylamino,  
 $C_1$ - $C_6$ -alkylaminocarbonyl, di- $C_1$ - $C_6$ -alkylaminocarbonyl,  
 40  $C_1$ - $C_6$ -alkylaminothiocarbonyl,  
 di- $C_1$ - $C_6$ -alkylaminothiocarbonyl,  $C_2$ - $C_6$ -alkenyl,  
 $C_2$ - $C_6$ -alkenyloxy, benzyl, benzyloxy, aryl, aryloxy,  
 hetaryl and hetaryloxy;  
 45 where

27

A is oxygen, sulfur or nitrogen and where the nitrogen carries hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl;

n is 0 or 1;

5

R<sup>7</sup> is hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl and

R<sup>8</sup> is hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl,

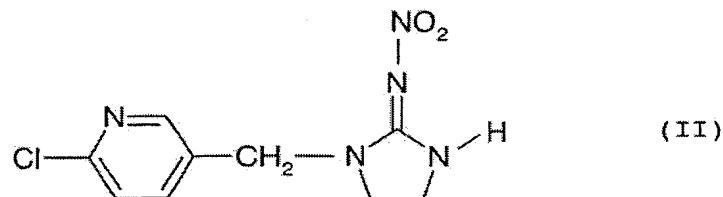
10 and their salts,

and

15 b) at least one compound of the formulae II to XI

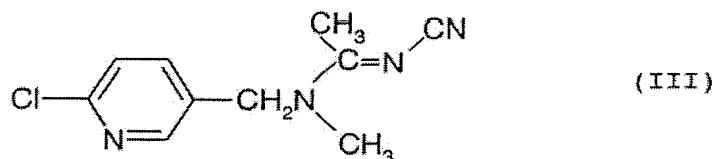
15

20



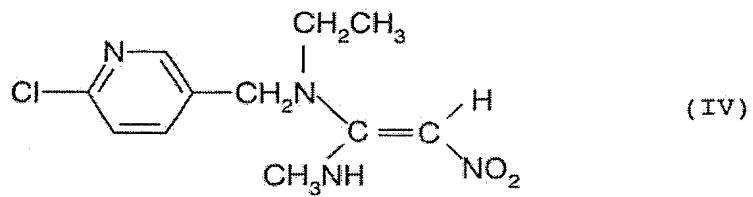
25

30

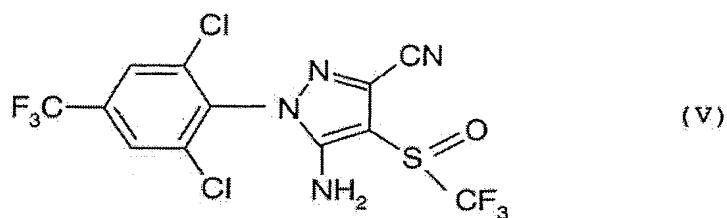


35

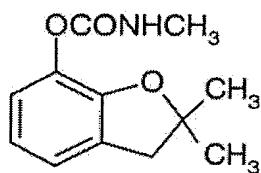
40



45

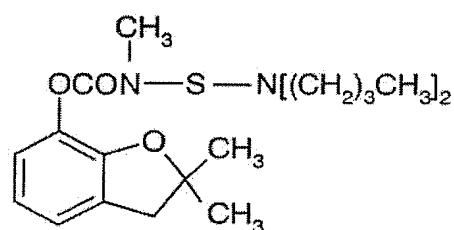


5



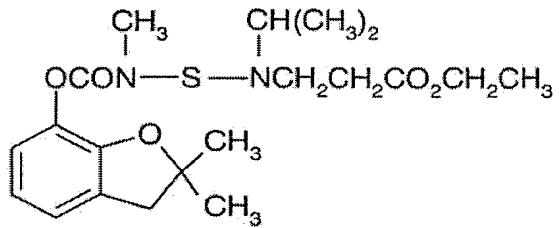
(VI)

10



(VII)

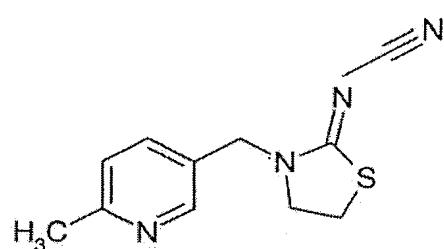
15



(VIII)

20

25



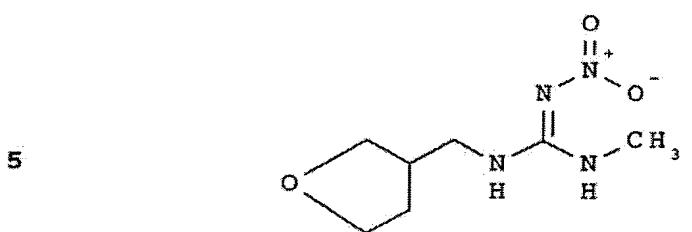
(IX)

35

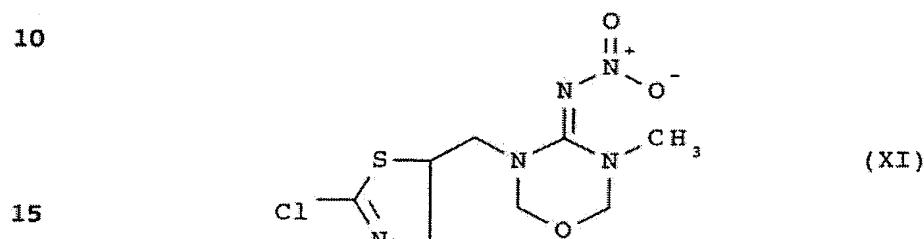
40

45

29



10



in a synergistically effective amount.

20 2. A mixture as claimed in claim 1, which is conditioned in two parts, one part comprising the compound I in a solid or liquid carrier and the other part comprising at least one of the compounds II to XI in a solid or liquid carrier.

25 3. A method for controlling harmful fungi, which comprises treating the fungi, their habitat, or the materials, plants, seeds, soils, areas or spaces to be protected against fungal attack with a mixture as claimed in claim 1 or 2, where the application of the compound I and at least one of the compounds II to XI may be carried out simultaneously, either together or separately, or in succession.

30 4. A method as claimed in claim 3, wherein the harmful fungi, their habitat or the plants, seeds, soils, areas, materials or spaces to be kept free from them are treated with from 0.005 to 1 kg/ha of a compound I as claimed in claim 1.

40

45

Fungicidal mixtures based on tris(oxime ether) derivatives and insecticides

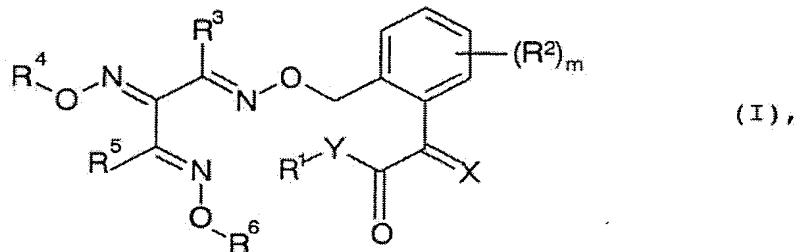
5 Abstract

Mixtures for crop protection, comprising as active components

a) phenylacetic acid derivatives of formula I

10

15



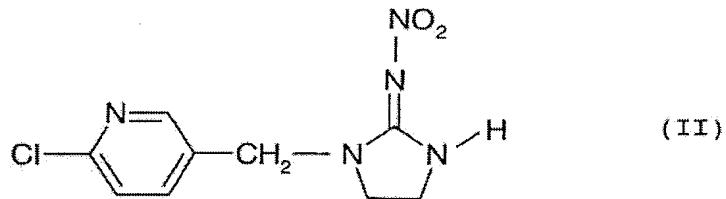
in which the substituents and the index are each as defined  
20 in the description, and their salts,

and

b) at least one compound of the formulae II to XI

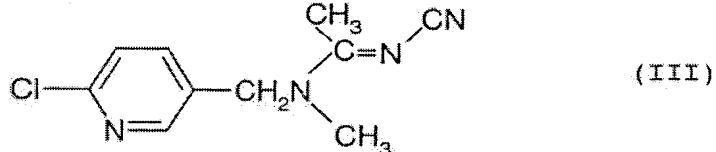
25

30

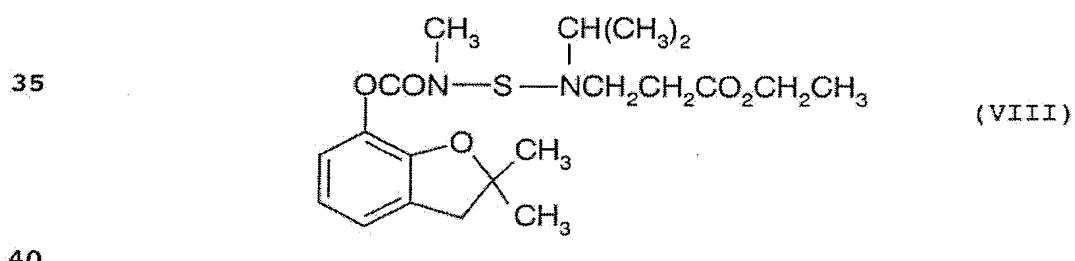
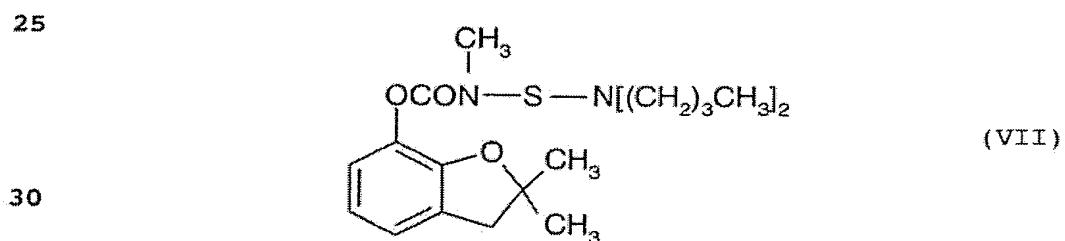
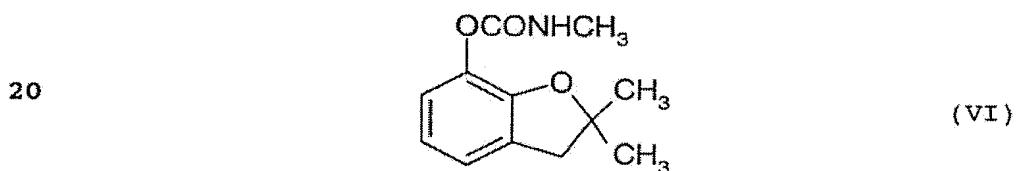
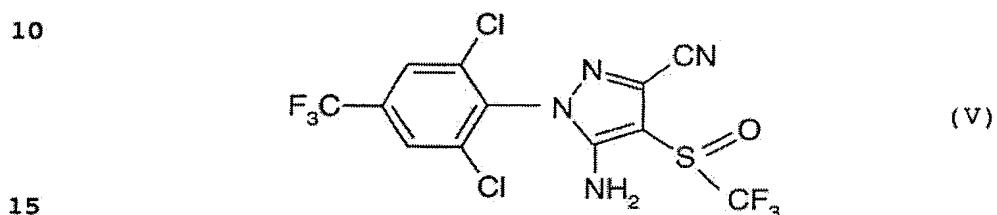
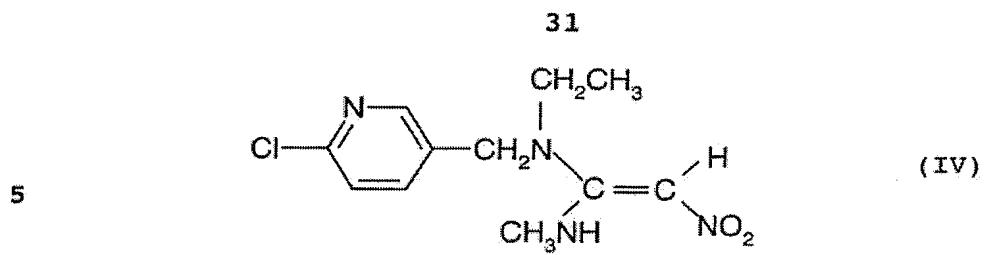


35

40



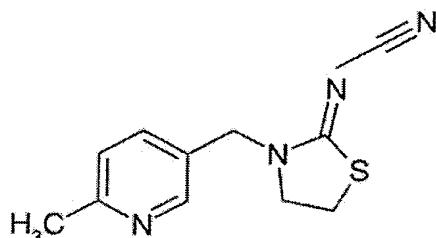
45



40

45

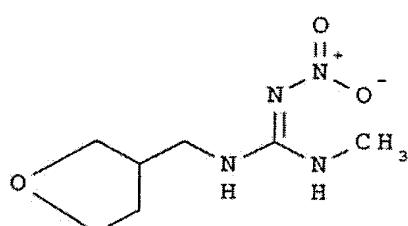
5



(IX)

10

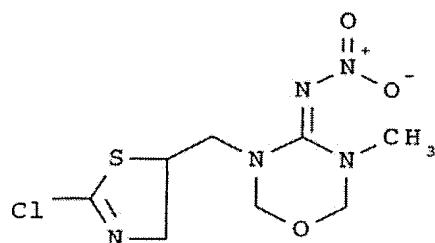
15



(X)

20

25



(XI)

in a synergistically effective amount.

30

35

40

45